Prix Gobley
1901 (3)

Composés Naphtoliques

Exposé des Travaux de
Mr R. Fosse
~~Pharmacien de 1re classe~~
Docteur ès Sciences
Ancien Interne en pharmacie des Hopitaux et des asiles de la Seine
Elève au laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences.

BIBLIOTHÈQUE DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE PARIS

Mémoire présenté
pour le Prix Gobley 1901

I

Contribution à l'étude du Binaphtol

Thèse pour le Doctorat ès Sciences



Contribution à l'étude du β Binaphtol

En essayant le pouvoir réducteur des phénols, je m'aperçus que le β naphtol en solution aqueuse chaude réduit très nettement une solution d'acétate de cuivre. En étudiant le produit de la réaction je reconnus qu'il s'était formé du Binaphtol: deux molécules de naphtol s'étaient soudées en perdant 2 H à l'état d'eau d'après l'équation

$$2.\ C^{10}H^{7}-OH + O = H^{2}O + OH-C^{10}H^{6}-C^{10}H^{6}-OH$$

Comme le Binaphtol se produisait ainsi facilement très pur et que ce corps était peu connu, j'en ai fait l'étude. Ce travail a fait l'objet d'une thèse pour le Doctorat ès Sciences.

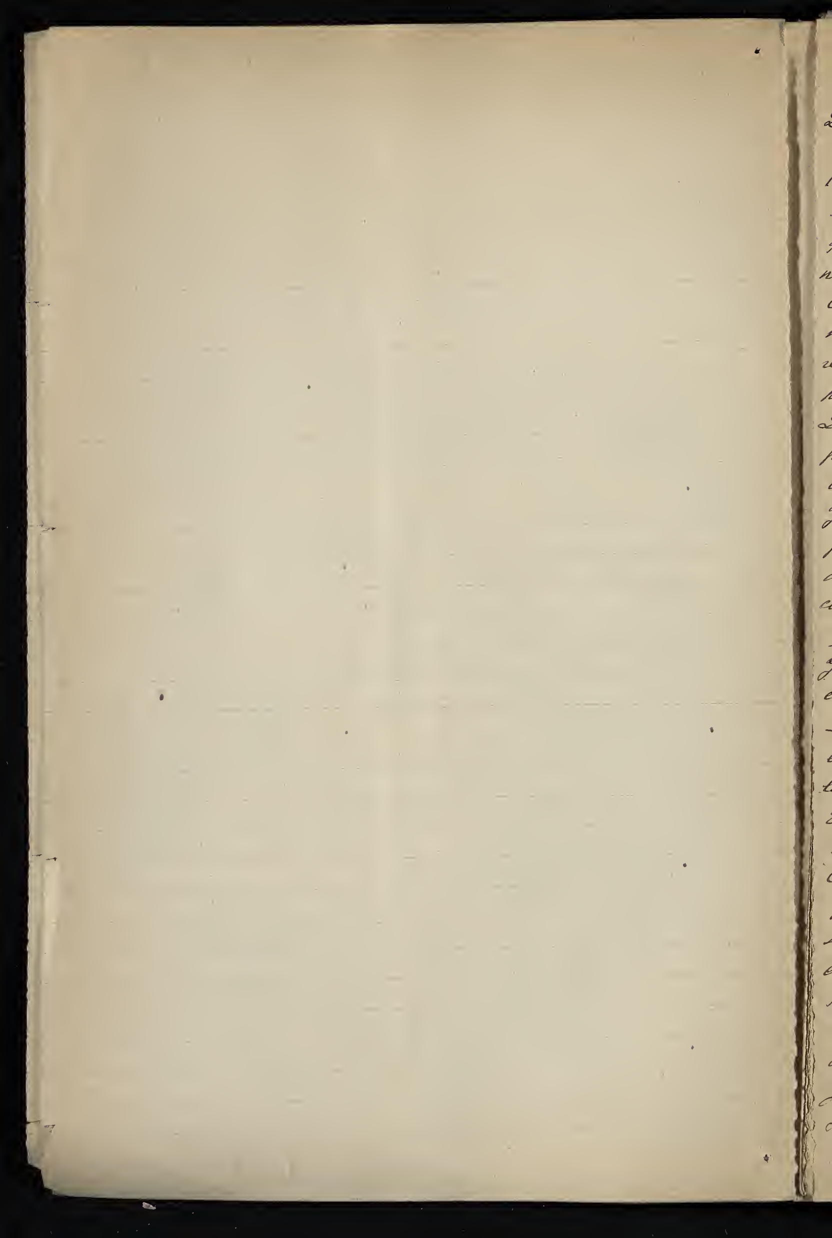
Voici les mémoires que j'ai publiés sur ce sujet.
- Action des sels de cuivre sur le β naphtol.
- Action du Bromure d'éthylène sur le β Binaphtol
- Action du chlorure de méthylène sur le β Binaphtol
Bull. Soc. chim. 3° S. t. 19 p. 610
- Sur la constitution du β Binaphtol
- Action des aldéhydes et des chlorures aldéhydiques sur le binaphtol - Acétals.
- Sur quelques nouveaux dérivés du β Binaphtol
Bull. Soc. chim. 3° S. t 21 p 650

Je divise l'étude du Binaphtol en 4 parties:
I Préparation du Binaphtol
II Étude de nouveaux dérivés
III Essais de préparation d'acides carboxylés.
IV Sur la formule de constitution du Binaphtol

I. Préparation du Binaphtol

a Action des sels de cuivre sur les naphtols et les amines

Les sels de cuivre qui se dissocient plus ou moins dans l'eau bouillante oxydent le β naphtol en le transformant en β Binaphtol. Cette transformation du naphtol est produite par tous les sels de cuivre à acide organique: Le formiate, l'acétate, le propionate.



Le chlorure de cuivre, l'azotate de cuivre ammoniacal donnent ce résultat. Dans cette action, le sel cuivrique est dissocié : l'acide du sel devient libre, tandis que l'hydrate d'oxyde cuivrique naissant se transforme immédiatement en Oxydule cuivreux Cu^2O. C'est bien l'oxyde cuivrique naissant qui produit l'oxydation car l'oxyde cuivrique dissous dans l'ammoniaque ne la produit pas.

Au contraire le sulfate de cuivre et le tartrate cupropotassique n'oxydent pas le naphtol. Le tartrate cupropotassique si facilement réduit dans certains cas reste ici inaltéré même après une ébullition de plusieurs heures.

Les mêmes sels de cuivre qui sont réduits par le β naphtol le sont également par l'α naphtol. Mais la matière subit une oxydation plus profonde, il se forme des résines, il m'a été impossible d'isoler un binaphtol.

J'ai constaté que les sels de cuivre mentionnés plus haut sont réduits par les sels d'amine en solution aqueuse chaude. Avec le chlorhydrate de naphtylamine j'ai obtenu une nouvelle base, mais sa nature complexe n'est encore inconnue.

b action des oxydants sur le β naphtol

J'ai voulu savoir si les autres oxydants transformeraient le β naphtol en Binaphtol : il n'en est rien.

Permanganate de potasse. J'ai fait agir ce corps sur le naphtol en milieu neutre, alcalin et acide. J'ai employé chaque fois la quantité théorique nécessaire pour fournir 1 molécule d'O pour 2 mol. de naphtol. Dans les 3 cas je n'ai pu isoler de Binaphtol, une partie du naphtol s'est résinifiée.

Acide chromique. Je n'ai pas eu plus de succès par l'emploi de ce réactif en solution acétique.

Il résulte de ces expériences que de tous les oxydants que j'ai employés les sels de cuivre seuls conduisent à la production de Binaphtol.

c Préparation. J'ai eu à ma disposition une grande chaudière en cuivre chauffée à la vapeur. Dans 50 litres d'Eau bouillante j'ai dissous 576 de β naphtol (4 mol.) après dissolution j'ai ajouté, par petites portions et en agitant 924 gr d'acétate de cuivre (4 mol.) dissous dans l'eau chaude. Il s'est formé

de l'oxyde cuivreux Cu^2O, de l'acide acétique et des flocons très volumineux de Binaphtol. Lorsqu'il ne se forme plus de flocons, on sature l'acide acétique libre par du carbonate de soude, dès lors la dissociation de l'acétate recommence et l'oxydation continue accompagnée de Cu^2O et de binaphtol. On opère ainsi de façon à obtenir finalement une liqueur neutre. On ajoute de l'acide chlorhydrique, l'oxyde cuivreux, qui recouvrait le binaphtol, disparaît. On essore et lave à l'eau tiède. On fait cristalliser dans l'alcool. On obtient ainsi, avant la cristallisation dans l'alcool, un rendement en binaphtol de 92 % du chiffre théorique.

II Étude de nouveaux dérivés.

J'ai préparé l'éther diacétique :

$$CH^3-CO^2-C^{10}H^6-C^{10}H^6-CO^2-CH^3$$ constitué par des aiguilles blanches fondant à 110°.

l'éther dipropionique :

$$CH^3-CH^2-CO^2-C^{10}H^6-C^{10}H^6-CO^2-CH^2-CH^3$$

aiguilles transparentes légèrement teintées en jaune fondant à 105°

l'éther dibutyrique :

$$CH^3-CH^2-CH^2-CO^2-C^{10}H^6-C^{10}H^6-CO^2-CH^2-CH^2-CH^3$$

aiguilles courtes p. f. 203°

Le phtalate :

$$C^6H^4 \begin{array}{l} -CO^2-C^{10}H^6 \\ \diagdown CO^2-C^{10}H^6 \end{array}$$

Dans l'intention d'obtenir la phtaléine du binaphtol

$$C^6H^4 \begin{array}{l} -C \\ \diagdown CO-O \end{array} \begin{array}{l} C^{10}H^5-OH \\ C^{10}H^5-OH \end{array}$$ ou son anhydride $$C^6H^4 \begin{array}{l} -C \\ \diagdown CO-O \end{array} \begin{array}{l} C^{10}H^5 \\ C^{10}H^5 \end{array} > O$$

j'avais chauffé longtemps un mélange équimoléculaire d'anhydride phtalique et de binaphtol. Après 3 jours, il ne s'était pas fait de condensation – En présence de SO^4H^2 ou de $ZnCl^2$ même insuccès. Je me suis alors adressé au chlorure de phtalyle, qui, chauffé à 150° avec du binaphtol perd de l'acide chlorhydrique. Mais le dégagement d'HCl est des plus lents, j'ai réussi à l'activer en faisant une légère aspiration à la trompe. Le produit de condensation isolé est insoluble

dans les alcalis. Ce corps n'est donc pas la phtaléine cherchée

$$C^6H^4 \diagdown^{CO}_{C} \diagup O \quad C^{10}H^5-OH \;/\; C^{10}H^5-OH$$ qui se dissoudrait dans les alcalis

ce n'est pas non plus l'anhydride de cette phtaléine :

$$C^6H^4 \diagdown^{CO}_{C} \diagup O \quad C^{10}H^5 \;/\; C^{10}H^5 \; \diagdown O$$

Car, traitée par la potasse alcoolique cette substance se saponifie en acide phtalique et en binaphtol.
Le corps obtenu est tout simplement le phtalate de binaphtyle.
L'analyse correspond exactement à la formule du phtalate.
On pouvait admettre 2 formules possibles pour le phtalate
la formule simple : $C^6H^4 \begin{matrix} -CO^2-C^{10}H^6 \\ -CO^2-C^{10}H^6 \end{matrix}$

ou la formule double :

$$\begin{matrix} C^{10}H^6-O-CO-C^6H^4-CO-O-C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6-O-CO-C^6H^4-CO-O-C^{10}H^6 \end{matrix}$$

dans laquelle 2 molécules de binaphtol seraient éthérifiées par 2 mol. d'acide phtalique.
Deux déterminations cryoscopiques dans le benzène ont donné des nombres voisins du poids moléculaire de la formule simple.
Le phtalate fond à 215° en se décomposant.
J'ai préparé encore :
- l'éther isopropylique

$$\begin{matrix} C^{10}H^6-O-CH(CH^3)-CH^3 \\ C^{10}H^6-O-CH(CH^3)-CH^3 \end{matrix}$$

Il fond à 150°
- L'Éther oxyde du Glycol et du Binaphtol

$$\begin{matrix} C^{10}H^6-O-CH^2 \\ C^{10}H^6-O-CH^2 \end{matrix}$$

obtenu par l'action du bromure d'éthylène sur le binaphtol potassé.

Action des Aldéhydes sur le Binaphtol

J'ai essayé, en variant beaucoup les conditions, de condenser les aldéhydes avec le Binaphtol, dans le but d'obtenir des corps analogues à ceux

découverts par Baeyer. Ces corps se forment en présence d'acide sulfurique, par élimination de 1 molécule d'eau entre l'oxygène aldéhydique et 2 atomes d'Hydrogène, pris respectivement à 2 molécules de phénol d'après la formule :

$$R-CHO + 2C^nH^{p-1}OH = R-CH \begin{matrix} C^nH^{p-2}-OH \\ C^nH^{p-2}-OH \end{matrix} + H^2O$$

J'ai fait l'expérience en faisant réagir les quantités théoriques de substances à froid et à chaud, avec et sans déshydratants, en présence d'un courant d'HCl, dans aucun cas, je n'ai eu de condensation.

Claisen, qui a étudié la réaction de Baeyer appliquée aux deux naphtols a montré que les aldéhydes et le naphtol α donnent des produits diphénoliques

$$R-CH \begin{matrix} C^{10}H^6-OH\ \alpha \\ C^{10}H^6-OH\ \alpha \end{matrix}$$

le naphtol β au contraire donne des acétals :

$$R-CH \begin{matrix} OC^{10}H^7 \\ OC^{10}H^7 \end{matrix}$$ susceptibles de se transformer en anhydrides $$R-CH \begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix} > O$$

Avec le Binaphtol et une aldéhyde je devais obtenir par analogie des acétals de formule :

$$R-CH \begin{matrix} O-C^{10}H^6 \\ | \\ O-C^{10}H^6 \end{matrix}$$

Comme les procédés ordinaires de condensation n'avaient pas réussi, j'ai eu l'idée d'essayer de préparer ces acétals par double décomposition entre le binaphtolate sodique et les chlorures aldéhydiques $R-CHCl^2$ (obtenus en traitant les aldehydes par le perchlorure de phosphore).

J'espérais les obtenir par une réaction en tout point semblable à l'ethérification des phénols, en partant des phénolates et des iodures alcooliques.

La réaction serait la suivante :

$$R-CHCl^2 + \begin{matrix} KO-C^{10}H^6 \\ | \\ KO-C^{10}H^6 \end{matrix} = 2KCl + R-CH \begin{matrix} OC^{10}H^6 \\ | \\ OC^{10}H^6 \end{matrix}$$

l'expérience a complètement réussi. Cette méthode appliquée plus tard aux autres phénols m'a conduit à la préparation d'acétals inconnus jusqu'alors tels que les acétals éthylidéniques de phénol, naphtol α, de crésols.

Cette méthode que j'ai découverte pour le Binaphtol est générale. On n'avait préparé jusqu'ici que les acétals méthyléniques de phénols de formule $CH^2 \begin{smallmatrix} -O-R \\ -O-R \end{smallmatrix}$; les acétals du naphtol β qui un

acétal de la résorcine et un acétal mixte.

J'ai préparé par la méthode que je viens d'exposer :

– Le Benzylidène - binaphtol

$$C^6H^5-CH \begin{smallmatrix} O-C^{10}H^6 \\ | \\ O-C^{10}H^6 \end{smallmatrix}$$

Il fond à 128°. Les acides dilués l'hydrolysent comme les acétals d'alcools d'après l'équation

$$C^6H^5-CH \begin{smallmatrix} OC^{10}H^6 \\ | \\ OC^{10}H^6 \end{smallmatrix} + H^2O = C^6H^5-CHO + \begin{matrix} C^{10}H^6-OH \\ C^{10}H^6-OH \end{matrix}$$

– L'Ethylidène Binaphtol

$$CH^3-CH \begin{smallmatrix} O-C^{10}H^6 \\ | \\ O-C^{10}H^6 \end{smallmatrix}$$

Il fond à 112°, Les acides l'hydrolysent en aldéhyde éthylique et binaphtol.

– J'ai préparé par cette méthode l'acétal benzylidénique du naphtol β $C^6H^5-CH \begin{smallmatrix} OC^{10}H^7 \\ OC^{10}H^7 \end{smallmatrix}$

Ce corps avait déjà été obtenu par Claisen dans l'action de la benzaldéhyde sur le naphtol β.

Bi Bromo binaphtol $C^{20}H^{12}Br^2O^2$

Ce dérivé du binaphtol a été obtenu en ajoutant la quantité théorique de Brôme en solution acétique à du binaphtol également en solution acétique. Il fond à 135°.

J'ai préparé aussi les bromo binaphtolate de potassium et de sodium. Le dérivé potassique est en prismes incolores striés

le dérivé sodique est une poudre cristalline, ces deux sels noircissent à l'air avec une extrême rapidité.
En ajoutant du brome au biacétate de binaphtyle, on n'a pas obtenu le bromo acétate mais le bromo binaphtol, en même temps qu'il y a eu bromuration, il y a eu saponification.

Dichloro-oxyde de Binaphtylène $C^{20}H^{10}Cl^2O$

L'action du chlorure de sulfuryle sur le binaphtol en solution dans le sulfure de carbone a donné un résultat assez curieux. Au lieu d'obtenir un dérivé du Binaphtol on a eu un dérivé de son anhydride l'oxyde de Binaphtylène.

$$\begin{matrix} C^{10}H^{6} \\ | \\ C^{10}H^{6} \end{matrix} > O$$

L'insolubilité dans les alcalis montre la disparition de la fonction phénol, les dosages lui assignent la formule ci-dessus. Il est isomérique, mais non identique à l'oxyde de Binaphtylène dichloré fondant à 245° et obtenu par l'action de PCl^5 sur l'oxyde de binaphtylène.
Ce corps fond à 165° il donne avec SO^4H^2 une magnifique coloration violette.

III° Partie

Essai de préparation de l'acide Bibasique $CO^2H - C^{10}H^6 - C^{10}H^6 - CO^2H$.

On ne connaît aucun acide bicarboxylé du binaphtyle je m'étais proposé de préparer celui résultant du remplacement des 2 OH du binaphtol par 2 groupes CO^2H. Dans ce but j'ai employé plusieurs méthodes qui m'ont conduit à un résultat différent.

1° Le β naphtol chauffé avec de l'ammoniac se transforme très facilement en β naphtylamine
Par analogie le β binaphtol, dans les mêmes conditions devait donner une binaphtyl diamine

$$AzH^2 - C^{10}H^6 - C^{10}H^6 - AzH^2$$

Cette diamine diazotée, traitée par le cyanure de potassium, puis par le sulfate de cuivre devait donner un dinitryle correspondant qui saponifié aurait donné l'acide ...

$$\begin{matrix} C^{10}H^6 - Az = Az - Cl \\ C^{10}H^6 - Az = Az - Cl \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C^{10}H^6 - Az = Az - CAz \\ C^{10}H^6 - Az = Az - CAz \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C^{10}H^6 - CAz \\ C^{10}H^6 - CAz \end{matrix}$$

$$\rightarrow \begin{matrix} C^{10}H^6 - CO^2H \\ C^{10}H^6 - CO^2H \end{matrix}.$$

Pour obtenir l'amine $AzH^2 - C^{10}H^6 - C^{10}H^6 - AzH^2$ j'ai chauffé le binaphtol avec du chlorure de calcium ammoniacal : à 250°, 6 heures il n'y a pas eu réaction ; à 300° j'ai obtenu un corps qui purifié dans le benzène fond à 156°, l'analyse du carbone et de l'azote montre que ce corps est la dinaphtylène-imine

$$\begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix} > AzH$$

J'ai pensé que peut être la diamine se formait et que le chlorure de calcium la transformait en imine. J'ai fait passer un courant de gaz AzH^3 sec sur le binaphtol mélangé de ponce, placé dans un tube à combustion, chauffé à une température connue et bien réglée. Je me suis servi d'un bain de sable très allongé formé par une feuille de tôle repliée de façon que sa section transversale forme les trois cotés d'un carré ⊔, les 2 extrémités ont été fermées par deux plaques de même nature, traversées par des étuis métalliques ouverts servant à contenir les tubes de verre à chauffer. Un thermomètre et un régulateur placés dans le bain de sable permettent d'obtenir une température constante.

De cette façon j'ai pu méthodiquement étudier l'action du gaz AzH^3 sur le binaphtol à des températures différentes.

à 275° j'ai obtenu un peu d'oxyde de binaphtylène, du binaphtol sublimé et de la binaphtylène-imine.

En opérant à des températures plus basses je n'ai pu isoler de diamine. On voit que l'action de l'AzH^3 ne conduit dans aucun cas à la formation de binaphtyldiamine mais donne toujours la dinaphtylène-imine

$$\begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix} > AzH$$

C'est là un fait intéressant qui dès maintenant nous renseigne sur la constitution du Binaphtol.
Pour qu'il y ait ainsi formation d'imine il faut que les 2 atomes de carbone auxquels le groupe AzH est relié soient le plus voisin possibles. Ce qui nous conduit à la formule

AzH et pour le binaphtol : — OH — OH

J'ai voulu savoir si les amines se conduiraient comme l'ammoniac. En chauffant en tube clos le binaphtol avec de l'aniline, j'ai obtenu un résultat semblable. La diamine :

$$C^{10}H^6 - AzH - C^6H^5$$
$$C^{10}H^6 - AzH - C^6H^5$$

ne s'est point formé, mais c'est seulement l'imine suivante qui a pris naissance

$$\begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix} \Big\rangle Az - C^6H^5$$

2° Action du Cyanure de potassium sur le phosphate de Binaphtol.
Heim a préparé les naphtonitriles α et β $C^{10}H^7 - CAz$ en distillant un mélange intime de phosphate d'α ou β naphtol et de cyanure de potassium.
J'espérai que le phosphate de binaphtyle se conduirait ainsi que les phosphate de naphtyle α et β et que j'obtiendrais le dinitryle d'après l'équation suivante :

$$(C^{20}H^{12})^3(Po^4)^2 + 6KCAz = 2Po^4K^3 + 3\begin{matrix} C^{10}H^6 - CAz \\ C^{10}H^6 - CAz \end{matrix}$$

J'ai préparé l'orthophosphate de binaphtyle par l'oxychlorure de Phosphore sur le binaphtol, j'ai chauffé le mélange sec de phosphate et de cyanure, je n'ai pas obtenu le dinitryle mais l'oxyde de binaphtylène seulement, provenant de la dissociation du phosphate d'après l'équation $(Po^4)^2(C^{20}H^{12})^3 = P^2O^5 + 3\begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix}\Big\rangle O$
L'existence de l'anhydride du binaphtol : l'oxyde de binaphtylène

ne peut s'expliquer qu'en admettant dans la formule du binaphtol le voisinage des 2 OH

O

-OH

OH

IV Sur la constitution du Binaphtol

On calcule qu'il peut exister 28 binaphtols possibles en partant du β naphtol et en faisant la soudure à n'importe quel atome de carbone, sauf naturellement pour le carbone en position 2.

Walder ayant transformé le binaphtol par la poudre de Zinc en α-α binaphtyle il en résulte que la soudure ne pourra se faire qu'en α.α ce qui réduit à 10 le nombre de formules possibles.

L'oxydation en liqueur alcaline par le permanganate de potassium conduit à la formation de l'acide :

ortho β oxynaphtoyl benzoïque

$$CO^2H - C^6H^4 - CO - C^{10}H^6 - OH$$

On peut représenter l'oxydation par le schéma suivant :

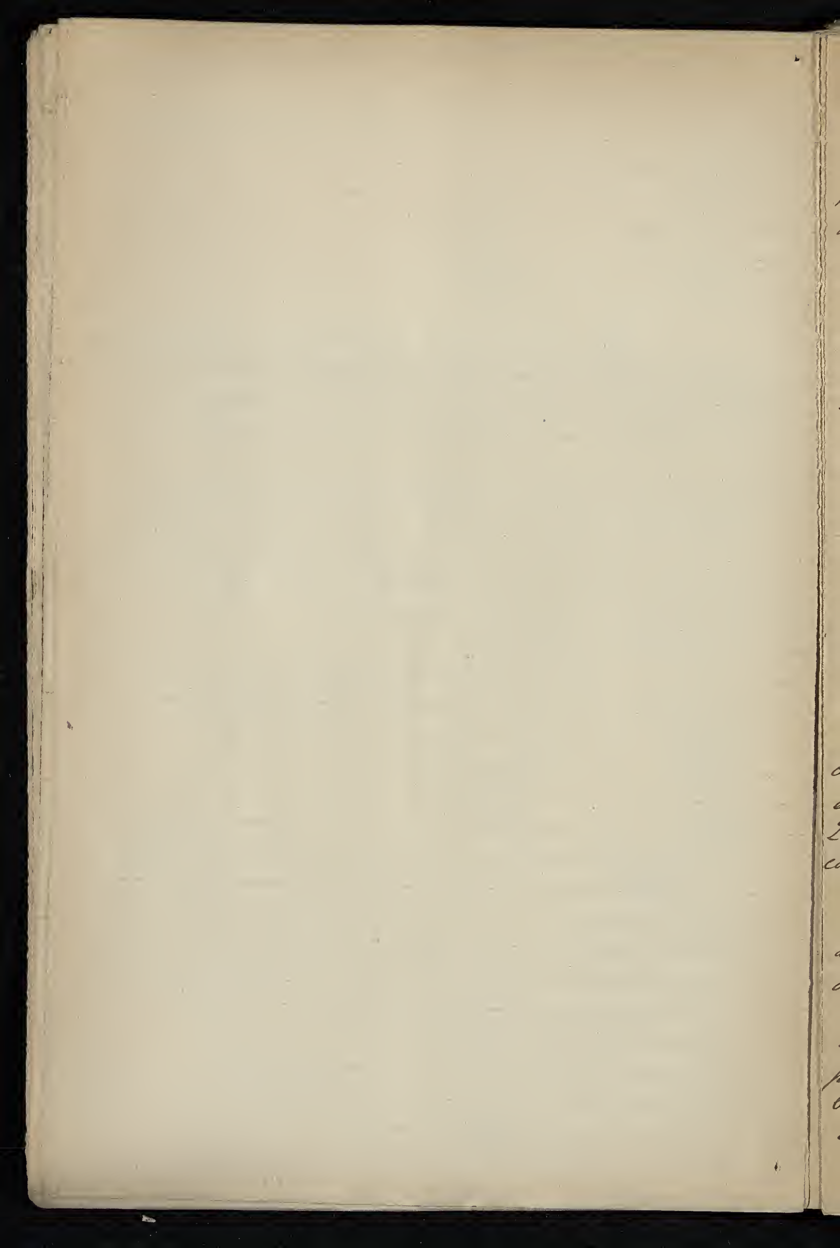
→ $-CO^2H$

CO

Les groupes CO^2H et CO sont bien en ortho, car en fondant l'acide avec la potasse on obtient du β naphtol et de l'acide orthophtalique.

J'ai préparé cet acide $CO^2H - C^6H^4 - CO - C^{10}H^6 - OH$ et j'ai cherché si par un mode d'oxydation convenable je ne réussirais pas à obtenir un acide oxynaphtoïque $C^{10}H^6 \begin{smallmatrix} -CO^2H \\ -OH \end{smallmatrix}$ connu, le groupe CO restant attaché au naphtyle au lieu de suivre le noyau benzénique comme dans l'action de KOH.

L'acide oxynaphtoyl benzoïque a été traité par le permanganate, des produits de l'oxydation j'ai isolé un corps fondant à 247 qui m'a d'abord paru ressembler à l'acide oxynaphtoïque de Stumpf fondant de 245 à 247



mais purifié, le point de fusion s'est élevé à 253°, De plus l'analyse m'a montré que ce n'était pas de l'acide oxynaphtoïque mais de l'acide oxynaphtoyl benzoïque inaltéré. Sous l'influence de l'oxydant une partie de l'acide oxynaphtoyl benzoïque s'est brûlée complètement, tandis que l'autre est restée inaltérée.

Le Binaphtol traité par le chloroforme et la potasse n'a pas donné d'aldéhyde, le β naphtol quand on le traite par ce réactif donne l'aldéhyde oxynaphtoïque

COH OH

Si le binaphtol ne fournit pas d'aldéhyde c'est que la position α voisine de l'OH est prise par la soudure des deux noyaux et sa formule doit être :

OH

OH

ce qui concorde avec tout ce que nous avons précédemment vu : formation d'oxyde de binaphtylène, de binaphtylène-imine.

Conclusions

1° J'ai indiqué une nouvelle méthode de préparation du binaphtol. On obtient en oxydant le naphtol par les sels de cuivre un produit très pur et un rendement de 92 % du rendement théorique.

2° J'ai montré que la réaction de Baeyer appliquée au Binaphtol ne conduit pas aux produits de condensation ordinaires de formule :

$$R-CH\begin{matrix} \diagup C^{10}H^{5}-OH \\ | \\ \diagdown C^{10}H^{5}-OH \end{matrix}$$

Les seuls produits de condensation que j'ai pu obtenir sont des acétals de formule

$$R-CH\begin{matrix} \diagup O-C^{10}H^{6} \\ | \\ \diagdown O-C^{10}H^{6} \end{matrix}$$

Pour préparer ces acétals, je me suis servi d'une méthode nouvelle pour les phénols ; j'ai fait réagir les chlorures aldéhydiques sur le binaphtolate sodique. J'ai réussi par cette méthode seulement à préparer le méthylène, l'éthylidène, le benzylidène binaphtol

ce procédé n'avait été employé que pour l'acétal ordinaire et n'en avait donné que des traces.

3° La phtaléine du binaphtol ne se forme pas c'est seulement le phtalate qui prend naissance

4° J'ai démontré qu'il est impossible d'obtenir la dinaphtyl-diamine $\begin{matrix} C^{10}H^6-AzH^2 \\ C^{10}H^6-AzH^2 \end{matrix}$ et la diphényl dinaphtyl diamine

$$\begin{matrix} C^{10}H^6-AzH-C^6H^5 \\ C^{10}H^6-AzH-C^6H^5 \end{matrix}$$

le radical $\begin{matrix} C^{10}H^6-R' \\ C^{10}H^6-R' \end{matrix}$ se transforme en $\begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix} > R''$

La diamine que je voulais obtenir en partant du binaphtol aurait eu pour formule

[structure : deux noyaux naphtaléniques liés, chacun portant $-AzH^2$]

elle se transforme par perte d'AzH^3 en imine à cause du voisinage des deux groupes amidogènes

[structure : deux noyaux naphtaléniques liés, pontés par AzH]

Ceci concorde d'une façon frappante avec la facile élimination d'1 molécule d'H^2O pour le Binaphtol

[structure : binaphtol, deux noyaux portant $-OH$] $= H^2O +$ [structure : deux noyaux pontés par O]

cela concorde également avec la formule de constitution

[structure : deux noyaux naphtaléniques liés, chacun portant $-OH$]

5° Je décris un certain nombre de dérivés l'acétate, le propionate, le butyrate, le phtalate, l'oxyde de Glycol-binaphtol, quelques acétals, le dérivé bromé les bromo-binaphtolates de potassium, de sodium, le dérivé chloré obtenu par l'action du chlorure de sulfuryle. En même temps qu'il y a chloruration, il y a

élimination d'une molécule d'Eau et formation de l'oxyde de dichloro-binaphtylène

6° Entre les formules possibles du Binaphtol je propose la suivante [formule : deux noyaux naphtaléniques liés, chacun portant -OH] qui résulte de l'action négative de la réaction de Reimer appliquée à ce corps.

Elle explique la facile élimination de 1 mol. d'Eau pour donner l'oxyde de binaphtylène [formule : deux noyaux naphtaléniques liés par O]

elle explique également pourquoi on ne peut obtenir que l'imine [formule : deux noyaux naphtaléniques liés par AzH] Résultant d'une très grande instabilité de la diamine [formule : deux noyaux naphtaléniques liés, chacun portant AzH2] qu'on ne peut isoler.

— Sur les acétals de phénols
— Action du chlorure d'éthylidène sur les crésols et la résorcine

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

EXTRAIT

PARIS

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain.

EXTRAITS DES STATUTS

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

Art. 4. — *Les conditions à remplir pour devenir membre de la Société sont les suivantes : 1° être présenté par deux membres de la Société; 2° obtenir, à la séance suivante, les suffrages de la majorité des membres présents.*

Art. 46. — *Les versements des membres résidants et non résidants se composent : 1° du droit d'admission montant à 10 francs; 2° de la cotisation annuelle.*

Art. 47. — *La cotisation annuelle pour les membres résidants s'élève à 36 francs, payables d'avance.*

Art. 49. — *Les membres résidants ont droit à chaque séance à un jeton de la valeur de 1 franc.*

Art. 51. — *Pour les membres non résidants, la cotisation annuelle est de 25 francs payables d'avance.*

Art. 55. — *La cotisation annuelle peut, au choix de chaque membre, être remplacée par un versement unique de 400 francs.*

Les membres de la Société reçoivent gratuitement :

1° Le Bulletin de la Société chimique de Paris.

2° Le volume des conférences faites à la Société.

3° Cinquante exemplaires de leurs communications parues au Bulletin.

Les membres de la *Société chimique* peuvent consulter dans la Salle de la Bibliothèque, 44, rue de Rennes, tous les jours, le dimanche excepté, de 1 heure à 6 heures, les ouvrages composant la Bibliothèque de la *Société chimique de Paris*, de la *Société de Physique* et de la *Société d'Encouragement.*

Sur les acétals de phénols; par **M. R. FOSSE.**

Les acétals de phénols sont bien moins connus que les acétals d'alcools. On a préparé la plupart des acétals méthyléniques de formule :

$$CH^2\langle{}^{OC^xH^{y-1}}_{OC^xH^{y-1}}.$$

Claisen a obtenu quelques acétals du naphtol β avec les aldéhydes éthylique, benzylique et le chloral.

M. Causse en faisant réagir l'aldéhyde éthylique sur la résorcine en présence d'acide sulfurique dilué a obtenu l'acétal suivant :

$$CH^3\text{-}CH\langle{}^{O\text{-}C^6H^4\text{-}OH}_{O\text{-}C^6H^4\text{-}OH},$$

avec le chloral et la résorcine, il a eu l'acétal :

$$\begin{matrix} C^6H^4\langle{}^{OH}_{O} & \\ & \rangle CH\text{-}CCl^3, \\ C^6H^4\langle{}^{O}_{OH} & \end{matrix}$$

qui, par perte de chlore en présence de l'eau, se transforme en anhydride :

$$\begin{matrix} C^6H^4\langle{}^{OH}_{O} & \\ & \rangle CH\text{———}CO. \\ C^6H^4\langle{}^{O}_{O} & \end{matrix}$$

Enfin, avec l'éthanal et le pyrogallol, M. Causse a encore obtenu un acétal de formule :

$$CH^3\text{-}CH\langle{}^{O}_{O}\rangle C^6H^3\text{-}OH.$$

M. Ch. Moureu a obtenu un acétal mixte d'alcool et de phénol, d'un type jusqu'alors inconnu : l'éthoxyléthane-pyrocatéchine

$$C^6H^4\begin{cases}OCH^2 \\ \quad | \\ OCH\text{-}OC^2H^5\end{cases}.$$

M. Ch. Moureu a préparé cet acétal mixte en partant de la pyrocatéchine monosodée et de l'acétal monochloré $CH^2Cl\text{-}CH{<}\begin{matrix}OC^2H^5 \\ OC^2H^5\end{matrix}$ qui ont donné l'oxyacétalphénol

$$C^6H^4\begin{cases}OH \\ O\text{-}CH^2\text{-}CH\begin{cases}OC^2H^5, \\ OC^2H^5\end{cases}\end{cases}$$

ce dernier, soumis à une température de 210-215° perd de l'alcool, et donne l'éthoxyléthane-pyrocatéchine suivant l'équation :

$$C^6H^4\begin{cases}OH \\ O\text{-}CH^2\text{-}CH\begin{cases}OC^2H^5 \\ OC^2H^5\end{cases}\end{cases} = C^2H^6O + C^6H^4\begin{cases}O\text{-}CH^2 \\ \quad | \\ O\text{-}CH\text{-}OC^2H^5\end{cases}.$$

M. R. Fosse a préparé quelques acétals du binaphtol β, le méthylène, l'éthylidène, le benzylidène binaphtols.

Lorsqu'on fait réagir les aldéhydes sur les phénols soit en présence d'acides, soit en présence de déshydratants, on n'obtient pas, en général, d'acétal; mais les produits de condensation biphénoliques de Baeyer, répondant à la formule :

$$R\text{-}CH\begin{cases}C^xH^{y-2}\text{-}OH \\ C^xH^{y-2}\text{-}OH\end{cases}.$$

Les atomes de carbone qui se soudent avec le $(CH)'''$ aldéhydique sont considérés comme étant en position para vis-à-vis des OH, suivant le schéma

$$HO\langle\bigcirc\rangle\text{—}\underset{\substack{| \\ R}}{CH}\text{—}\langle\bigcirc\rangle OH$$

Cette hypothèse se trouve confirmée par Claisen, dans le cas des naphtols. Les produits de condensation des aldéhydes et du naphtol α donnant des corps biphénoliques, la position para étant libre.

$$HO\langle\bigcirc\bigcirc\rangle\text{—}\underset{\substack{| \\ R}}{CH}\text{—}\langle\bigcirc\bigcirc\rangle OH$$

Avec le naphtol-β dont la position para est prise, Claisen obtient des acétals

O — CH — O
|
R

Ayant obtenu facilement les acétals du binaphtol-β par double décomposition entre les chlorures aldéhydiques et le binaphtolate sodique suivant l'équation :

$$C^6H^5\text{-}CHCl^2 + \begin{matrix} C^{10}H^6\text{-}ONa \\ | \\ C^{10}H^6\text{-}ONa \end{matrix} = 2NaCl + \begin{matrix} C^{10}H^6\text{-}O \\ | \\ C^{10}H^6\text{-}O \end{matrix} \!\!> CH\text{-}C^6H^5.$$

Je me suis proposé de préparer par ce procédé les acétals qui ne sont pas connus.

Tawildarow a obtenu des traces d'acétal ordinaire par l'action du bromure d'éthylidène sur l'éthylate de sodium.

Action du chlorure d'éthylidène sur le phénol.

Préparation de l'acétal du phénol, éthènedioxy-diphényle non symétrique. — On a obtenu ce corps en chauffant en tubes clos à 120° une molécule de chlorure d'éthylidène, 2 mol. de phénol, un peu plus de 2 mol. de potasse en solution aqueuse. On ajoute au mélange un peu d'alcool pour dissoudre en partie le chlorure d'éthylidène. A l'ouverture des tubes, on constate parfois un peu de pression due à de l'éthylène chloré. Le contenu des tubes est agité avec de la soude, et la partie insoluble est dissoute par agitation avec de l'éther. Ce dernier, séché, puis chassé, abandonne une huile qu'on rectifie dans le vide. Il passe d'abord un peu de phénol, puis la température s'élève en un point fixe jusqu'à la fin. Cette dernière portion rectifiée à nouveau se présente sous forme d'une huile légèrement ambrée, insoluble dans l'eau.

Ce corps est bien l'acétal du phénol $CH^3\text{-}CH < \begin{matrix} OC^6H^5 \\ OC^6H^5 \end{matrix}$ ainsi que le démontrent l'analyse, la cryoscopie et la saponification.

Analyse. — Matière, $0^{gr},2555$; CO^2, $0^{gr},73405$; H^2O, $0^{gr},145$ — soit en centièmes, trouvé : C, 78.36; H, 6.30 — théorie pour $C^{14}H^{14}O^2$: C, 78.50; H, 6.54.

Cryoscopie. — Benzène, $32^{gr},13$; matière, $1^{gr},443$; abaissement, 1°,1 — trouvé, M, 200 — calculé pour $C^{14}H^{14}O^2$; M, 214.

Saponification. — En chauffant ce corps avec de l'acide sulfurique étendu, il se dédouble en aldéhyde et en phénol :

$$CH^3\text{-}CH\begin{cases}OC^6H^5\\OC^6H^5\end{cases} + H^2O = CH^3\text{-}CHO + 2C^6H^5OH,$$

tout comme les acétals d'alcools.

Caractérisation de l'aldéhyde. — Dans un ballon à distiller, relié à un refrigérant, on a placé une petite quantité d'acétal et de l'acide sulfurique étendu de deux fois son volume d'eau. On a chauffé, les vapeurs dégagées possèdent l'odeur de l'aldéhyde, elles recolorent la fuchsine décolorée par SO^2.

Caractérisation du phénol. — En distillant une partie du contenu du ballon, on obtient un liquide mêlé de gouttelettes huileuses à forte odeur phénolique, par l'eau bromée on obtient un précipité volumineux, qui séché et sublimé entre deux verres de montre, donne des aiguilles fondant à 93° et qui correspondent au tribromophénol (point de fusion 95°).

Propriétés de l'acétal. — C'est un liquide huileux, légèrement ambré, possédant une odeur aromatique non désagréable. Il est insoluble dans l'eau, dans les alcalis, soluble dans l'alcool, le benzène, l'éther. Refroidi dans un mélange de glace et de sel il s'épaissit, mais sans cristalliser au bout d'une heure. Il se solidifie dans le chlorure de méthyle. Il fond à + 10°. Il est entraînable par la vapeur d'eau. Il bout à 174-176° sous 27 mm.

Action du chlorure d'éthylidène sur le naphtol-α.

Préparation de l'acétal éthylidénique du naphtol-α, éthène-α-dioxydinaphtyle

$$CH^3\text{-}CH\begin{cases}O-C^{10}H^7\\O-C^{10}H^7\end{cases}$$

— On a obtenu ce corps en chauffant en tube clos à 120°, soit une solution alcoolique de $2^{gr},3$ de sodium, $14^{gr},5$ de naphtol-α et 5 gr. de chlorure d'éthylidène, soit une solution aqueuse de 2 mol. de

potasse, 2 mol. de naphtol-α, 1 mol. de chlorure d'éthylidène, additionnée d'alcool pour dissoudre ce dernier.

Le produit de la réaction étendu d'eau et additionné de soude, laisse déposer une matière pâteuse rouge foncé. On dissout cette dernière dans l'alcool, on ajoute du noir animal et on soumet longtemps à l'ébullition jusqu'à décoloration complète. Par filtration et refroidissement, on obtient de belles aiguilles incolores fondant à 117°.

L'analyse et la saponification font voir que c'est bien l'acétal du naphtol $CH^3\text{-}CH<^{OC^{10}H^7}_{OC^{10}H^7}$.

Analyse. — Matière, 0gr,2396; CO^2, 0gr,729; H^2O, 0gr,2235 — soit en centièmes, trouvé : C, 84.09; H, 5.72 — théorie pour $C^{22}H^{18}O^2$: C, 84.07; H, 5.73.

Saponification. — On a chauffé avec de l'acide sulfurique étendu de deux fois son volume d'eau comme pour l'acétal du phénol et on a obtenu de l'aldéhyle et du naphtol-α.

Caractérisation de l'aldéhyde. — Les premières gouttes provenant de la distillation du mélange possèdent l'odeur d'aldéhyde et recolorent la fuchsine décolorée par SO^2.

Caractérisation du naphtol-α. — En poussant plus loin la distillation, il passe avec de l'eau des gouttelettes huileuses qui se solidifient dans le réfrigérant. Cette matière possédant l'odeur caractéristique du naphtol-α est soluble dans les alcalis, se colore en violet foncé par l'hypobromite de sodium et présente le point de fusion du naphtol-α.

Propriété de l'acétal. — Il fond à 117°, il est insoluble dans l'eau et les alcalis, soluble dans l'alcool, l'éther.

(Travail fait au laboratoire de chimie organique de la Faculté des sciences.)

Extrait du *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 3e série, t. 23, p. 512; 1900.

MASSON ET Cie, ÉDITEURS, 120, boulevard Saint-Germain.

CONDITIONS DE LA PUBLICATION DU " BULLETIN "

Le *Bulletin de la Société chimique* paraît le 5 et le 20 de chaque mois, et forme chaque année 2 volumes in-8° d'environ 600 pages.

PRIX DE L'ABONNEMENT ANNUEL :

Paris, 30 fr. — Départements, 32 fr. — Union postale, 33 fr.

Chacune des années	1873 à 1886.	20 fr.
— —	1887 à 1895.	25 fr.
— —	1896 à 1899.	30 fr.

Les Éditeurs possèdent quelques collections du *Bulletin de la Société chimique*, pour lesquelles ils traitent de gré à gré.

Table analytique des matières contenues dans le *Bulletin de la Société chimique*, 1re et 2e série (1858 à 1874) et dans les répertoires de chimie pure et de chimie appliquée, suivie de la table alphabétique des auteurs, dressées par Ed. WILLM.

1 volume in-8°, de 512 pages. . . . . 20 fr.

Tables des années 1875 à 1888, dressées par TH. SCHNEIDER.

1 volume in-8°, de 830 pages. . . . . 30 fr.

A LA MÊME LIBRAIRIE

ANNALES
DE
CHIMIE ET DE PHYSIQUE
PAR
MM. BERTHELOT, MASCART, MOISSAN

SEPTIÈME SÉRIE

Les **Annales de Chimie et de Physique** paraissent le 1er de chaque mois avec planches gravées sur cuivre et figures intercalées dans le texte. Elles forment chaque année 3 volumes in-8°. L'abonnement ne se fait que pour l'année entière.

Paris, 30 fr. — France et Algérie, 34 fr. — Union postale, 36 fr.

A LA MÊME LIBRAIRIE :

Traité des Matières colorantes organiques artificielles, *de leur préparation industrielle et de leurs applications*, par LÉON LEFÈVRE, ingénieur (E. I. R.), préparateur de chimie à l'École polytechnique. Préface de ÉDOUARD GRIMAUX, membre de l'Institut (Académie des Sciences). 2 vol. in-8° reliés toile avec 31 gravures dans le texte et 261 échantillons. **90 fr.**

Chimie des Matières colorantes artificielles, par A. SEYEWETZ, chef des travaux à l'Ecole de Chimie industrielle de Lyon et P. SISLEY, chimiste-coloriste. 1 volume in-8° de 822 pages. . . . . **30 fr.**

Chimie végétale et agricole (*station de chimie végétale de Meudon* 1883-1899), par M. BERTHELOT, sénateur, secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences, professeur au Collège de France, 4 vol. in-8° . . . . **36 fr.**

Cours de Chimie minérale et organique, par A. GAUTIER, membre de l'Institut, professeur à la Faculté de médecine. 2e édition revue et mise au courant des travaux les plus récents. 2 volumes grand in-8° avec figures dans le texte.

I **Chimie minérale**, 1 volume gr. in-8° avec 244 figures. **16 fr.**

II. **Chimie organique.** 1 volume grand in-8° avec 72 figures. **16 fr.**

Éléments de Chimie des métaux, par M. le professeur ŒCHSNER DE CONNICK. 1 vol. in-16 broché . . . . **2 fr.**

Leçons de Chimie biologique normale et pathologique, par le professeur A. GAUTIER. 2e édition publiée avec la collaboration de M. ARTHUS, professeur de physiologie et de chimie physiologique à l'Université de Fribourg. 1 vol. grand in-8° avec 110 figures. **18 fr.**

Cent vingt exercices de chimie pratique, *décrits d'après les textes originaux et les notes de laboratoire et choisis pour former des chimistes*, par le professeur ARMAND GAUTIER et J. ALBAHARY, Doct. Phil. des laboratoires de E. Fischer et A. Gautier. 1 volume petit in-8° avec figures dans le texte, cartonné toile. . . . . **3 fr.**

Traité d'Analyse chimique qualitative, par R. FRÉSÉNIUS, professeur à l'Université de Wiesbaden. *Neuvième édition française*, rédigée d'après la seizième édition allemande, par le Dr L. GAUTIER. 1 vol. in-8° avec figures et une planche en couleurs . . . . **7 fr.**

Traité d'Analyse chimique quantitative, par R. FRÉSÉNIUS. *Septième édition française*, traduite sur la sixième édition allemande, par le Dr L. GAUTIER. 1 fort volume in-8° avec 251 figures. **16 fr.**

Traité d'Analyse chimique quantitative par Électrolyse, par J. RIBAN, professeur chargé du cours d'analyse chimique et maître de conférences à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris. 1 vol. gr. in-8° avec 96 figures dans le texte . . . . . **9 fr.**

Manuel pratique de l'analyse des alcools et des spiritueux, par CHARLES GIRARD, directeur du laboratoire municipal de Paris et LUCIEN CUNIASSE, chimiste expert de la ville de Paris, 1 vol. in-8° avec figures dans le texte et tableaux, relié toile . . . . **7 fr.**

Paris. — L. MARETHEUX, imprimeur, 1, rue Cassette. — 18598.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

EXTRAIT

PARIS

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain.

EXTRAITS DES STATUTS

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

ART. 4. — *Les conditions à remplir pour devenir membre de la Société sont les suivantes : 1° être présenté par deux membres de la Société; 2° obtenir, à la séance suivante, les suffrages de la majorité des membres présents.*

ART. 46. — *Les versements des membres résidants et non résidants se composent : 1° du droit d'admission montant à 10 francs; 2° de la cotisation annuelle.*

ART. 47. — *La cotisation annuelle pour les membres résidants s'élève à 36 francs, payables d'avance.*

ART. 49. — *Les membres résidants ont droit à chaque séance à un jeton de la valeur de 1 franc.*

ART. 51. — *Pour les membres non résidants, la cotisation annuelle est de 25 francs payables d'avance.*

ART. 55. — *La cotisation annuelle peut, au choix de chaque membre, être remplacée par un versement unique de 400 francs.*

Les membres de la Société reçoivent gratuitement :

1° Le Bulletin de la Société chimique de Paris.

2° Le volume des conférences faites à la Société.

3° Cinquante exemplaires de leurs communications parues au Bulletin.

Les membres de la *Société chimique* peuvent consulter dans la Salle de la Bibliothèque, 44, rue de Rennes, tous les jours, le dimanche excepté, de 1 heure à 6 heures, les ouvrages composant la Bibliothèque de la *Société chimique de Paris*, de la *Société de Physique* et de la *Société d'Encouragement*.

Action du chlorure d'éthylidène sur les crésols et la résorcine; par MM. R. FOSSE et J. ETTLINGER.

Préparation de l'acétal éthylidénique de l'orthocrésol, éthènedioxyorthodicrésyle non symétrique $CH^3\text{-}CH<^{OC^6H^4\text{-}CH^3}_{OC^6H^4\text{-}CH^3}$. — On a chauffé en tube clos à 120° 2 mol. d'orthocrésol pur, 2 mol. de potasse en solution aqueuse, 1 mol. de chlorure d'éthylidène, additionné d'alcool, pour dissoudre en partie ce dernier.

Le produit de la réaction additionné de potasse et d'eau a été épuisé par l'éther. Ce dernier séché et distillé abandonne une huile d'odeur spéciale qui a été rectifiée plusieurs fois dans le vide. On obtient alors une huile incolore passant de 180-185° vers 27 mm. ou à 173-175° vers 16 mm. L'analyse, la saponification, et la cryoscopie font voir que c'est bien l'acétal éthylidénique de l'orthocrésol.

Analyse. — Matière, $0^{gr},220$; CO^2, $0^{gr},636$; H^2O, $0^{gr},142$ — soit en centièmes, trouvé : C, 78.84; H, 7.2 — théorie pour $C^{16}H^{18}O^2$: C, 79.33; H, 7.52.

Cryoscopie. — Matière, $0^{gr},5717$; benzène, 46.73; abaissement, 0.26. — Trouvé : M, 235. — Théorie pour $C^{16}H^{18}O^2$: M, 242.

Saponification. — Dans un ballon à distiller relié à un réfrigérant, on a placé une petite quantité d'acétal et de l'acide sulfurique étendu de deux fois son volume d'eau. On a chauffé, les vapeurs possèdent l'odeur de l'éthanal; en les recevant dans un tube contenant de la fuchsine décolorée par SO^2, la fuchsine se recolore.

On distille quelques grammes de liquide et on obtient des gouttelettes huileuses à odeur de crésol, colorant en bleu le chlorure ferrique.

Propriété. — C'est un liquide huileux, légèrement ambré insoluble dans l'eau, les alcalis, soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène. Refroidi dans le chlorure de méthyle liquide, l'acétal se prend en une masse blanche qui fond vers + 12°. Il possède une odeur légèrement créosotée.

Action du chlorure d'éthylidène sur le paracrésol. Préparation de l'acétal éthylidénique du paracrésol, éthèneparadioxydicrésyle $CH^3CH<^{OC^6H^4CH^3}_{OC^6H^4CH^3}$. — On a chauffé en tube clos à 120°,

2 mol. de paracrésol, 2 mol. de potasse en solution aqueuse, 1 mol. de chlorure d'éthylidène additionné d'un peu d'alcool. Le contenu des tubes a d'abord été agité avec de la potasse et de l'eau, puis la matière insoluble a été rassemblée et dissoute au moyen de l'éther. La portion éthérée, décantée et séchée, a abandonné par distillation une matière huileuse. Celle-ci a été rectifiée plusieurs fois dans le vide. On a recueilli la portion bouillant à 200-204° vers 27 mm.

Ce corps est bien l'acétal du paracrésol, l'analyse, la cryoscopie et la saponification le démontrent.

Analyse. — Matière, $0^{gr},2385$; CO^2, $0^{gr},590$; H^2O, $0^{gr},1595$. — Trouvé : C, 78.80; H, 7.43; théorie pour $C^{16}H^{18}O^2$: C, 79.34; H, 7.52.

Cryoscopie. — Matière, $0^{gr},701$; benzène, $47^{gr},4$; abaissement, 0.31. — Trouvé : M, 226; théorie pour $C^{16}H^{18}O^2$: M, 242.

Saponification. — Une petite quantité d'acétal, placée dans un ballon à distiller relié par un réfrigérant et distillée avec de l'acide sulfurique étendu de deux fois son volume d'eau, donne d'abord de l'aldéhyde, reconnu à son odeur et à son action sur la fuchsine décolorée par SO^2; puis, en continuant la distillation, on recueille un liquide surmonté de gouttelettes huileuses, présentant l'odeur du crésol, solubles dans les alcalis et colorant le chlorure ferrique.

Propriétés. — C'est un liquide huileux, légèrement ambré, à odeur rappelant un peu la créosote, insoluble dans l'eau et les alcalis; soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène. Refroidi dans le chlorure de méthyle, il se prend en masse fondant de 15 à 17°.

Action du chlorure d'éthylidène sur la résorcine. — Dans l'intention d'obtenir l'acétal éthylidénique de la résorcine de formule $CH^3CH{<}^{O}_{O}{>}C^6H^4$, nous avons chauffé en tube clos à 120° en solution aqueuse, 2 mol. de potasse, 1 mol. de résorcine, 1 mol. de chlorure d'éthylidène.

Le produit de la réaction est entièrement soluble dans les alcalis, cette solution alcaline acidulée donne un abondant précipité légèrement coloré en jaune. Cette matière se décompose sans fondre vers 300° au bloc Maquenne. Ce corps est identique à celui obtenu par M. Causse, en chauffant une solution aqueuse de résorcine et d'aldéhyde, en présence d'une petite quantité d'acide sulfurique. Pour identifier ce corps avec celui de M. Causse, nous avons préparé l'acétate par l'action de l'anhydride acétique à 150° en tube clos, nous avons obtenu une substance qui, après lavage à l'éther et cristallisation, fond à 285-286° (*point de fusion de M. Causse*, 282°).

L'analyse donne : matière, 0gr,1215; CO^2, 0gr,2915; H^2O, 0gr,058 — soit en centièmes : C, 65.35; H, 5.60. Ce sont des nombres voisins de ceux trouvés par M. Causse. L'identité est donc démontrée.

M. Causse représente le produit qu'il a obtenu par l'action de l'éthanal sur la résorcine par la formule

$$CH^3\text{-}CH\left\langle\begin{matrix}O\text{-}C^6H^4\text{-}OH\\ O\text{-}C^6H^4\text{-}OH\end{matrix}\right.,$$

qui exige pour le carbone 65.45, et l'H, 5.45.

En chauffant cet acétal avec de la soude en tube clos, M. Causse l'a dédoublé en résorcine.

Action de l'acide sulfurique dilué. — Nous avons essayé de saponifier ce corps, espérant obtenir comme pour les acétals que nous avons préparés, l'aldéhyde et le phénol.

On a introduit dans un ballon à distiller relié à un réfrigérant une petite quantité de matière et de l'acide sulfurique dilué de deux fois son volume d'eau. On a chauffé, les vapeurs recueillies n'ont pas donné la réaction de Schiff.

En chauffant avec de l'acide sulfurique dilué en tube clos, on n'obtient pas non plus d'aldéhyde.

Dans les deux cas il se forme une matière rouge, soluble dans les alcalis.

Il est possible que le $(CH)'''$ sous l'influence de l'acide vienne se souder au noyau suivant l'équation

$$CH^3\text{-}CH\left\langle\begin{matrix}OC^6H^4OH\\ OC^6H^4OH\end{matrix}\right. = CH^3CH\left\langle\begin{matrix}C^6H^3\text{-}OH\\ \quad >O\\ C^6H^3\text{-}OH\end{matrix}\right. + H^2O,$$

nous nous proposons de vérifier cette transformation.

(Travail fait au laboratoire de chimie organique de la Faculté des sciences.)

Extrait du *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 3e série, t. 23, p. 517; 1900.

MASSON ET Cie, ÉDITEURS, 120, boulevard Saint-Germain.

CONDITIONS DE LA PUBLICATION DU " BULLETIN "

Le *Bulletin de la Société chimique* paraît le 5 et le 20 de chaque mois, et forme chaque année 2 volumes in-8° d'environ 600 pages.

PRIX DE L'ABONNEMENT ANNUEL :

Paris, 30 fr. — Départements, 32 fr. — Union postale, 33 fr.

Chacune	des années	1873 à 1886	20 fr.
—	—	1887 à 1895	25 fr.
—	—	1896 à 1899	30 fr.

Les Éditeurs possèdent quelques collections du *Bulletin de la Société chimique*, pour lesquelles ils traitent de gré à gré.

Table analytique des matières contenues dans le *Bulletin de la Société chimique*, 1re et 2e série (1858 à 1874) et dans les répertoires de chimie pure et de chimie appliquée, suivie de la table alphabétique des auteurs, dressées par Ed. WILLM.

1 volume in-8°, de 512 pages. . . . . **20 fr.**

Tables des années 1875 à 1888, dressées par TH. SCHNEIDER.

1 volume in-8°, de 830 pages. . . . . **30 fr.**

A LA MÊME LIBRAIRIE

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE

PAR

MM. BERTHELOT, MASCART, MOISSAN

SEPTIÈME SÉRIE

Les **Annales de Chimie et de Physique** paraissent le 1er de chaque mois avec planches gravées sur cuivre et figures intercalées dans le texte. Elles forment chaque année 3 volumes in-8°. L'abonnement ne se fait que pour l'année entière.

Paris, **30** fr. — France et Algérie, **34** fr. — Union postale, **36** fr.

A LA MÊME LIBRAIRIE :

Traité des Matières colorantes organiques artificielles, *de leur préparation industrielle et de leurs applications*, par LÉON LEFÈVRE, ingénieur (E. I. R.), préparateur de chimie à l'École polytechnique. Préface de ÉDOUARD GRIMAUX, membre de l'Institut (Académie des Sciences). 2 vol. in-8° reliés toile avec 31 gravures dans le texte et 261 échantillons. . . . . 90 fr.

Chimie des Matières colorantes artificielles, par A. SEYEWETZ, chef des travaux à l'Ecole de Chimie industrielle de Lyon et P. SISLEY, chimiste-coloriste. 1 volume in-8° de 822 pages. . . . . 30 fr.

Chimie végétale et agricole (*station de chimie végétale de Meudon* 1883-1899), par M. BERTHELOT, sénateur, secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences, professeur au Collège de France, 4 vol. in-8° . . . . 36 fr.

Cours de Chimie minérale et organique, par A. GAUTIER, membre de l'Institut, professeur à la Faculté de médecine. 2e édition revue et mise au courant des travaux les plus récents. 2 volumes grand in-8° avec figures dans le texte.
I **Chimie minérale,** 1 volume gr. in-8° avec 244 figures. 16 fr.
II. **Chimie organique.** 1 volume grand in-8° avec 72 figures. 16 fr.

Éléments de Chimie des métaux, par M. le professeur ŒCHSNER DE CONNICK. 1 vol. in-16 broché . . . . 2 fr.

Leçons de Chimie biologique normale et pathologique, par le professeur A. GAUTIER. 2e édition publiée avec la collaboration de M. ARTHUS, professeur de physiologie et de chimie physiologique à l'Université de Fribourg. 1 vol. grand in-8° avec 110 figures. 18 fr.

Cent vingt exercices de chimie pratique, *décrits d'après les textes originaux et les notes de laboratoire et choisis pour former des chimistes*, par le professeur ARMAND GAUTIER et J. ALBAHARY, Doct. Phil. des laboratoires de E. Fischer et A. Gautier. 1 volume petit in-8° avec figures dans le texte, cartonné toile. . . . . 3 fr.

Traité d'Analyse chimique qualitative, par R. FRÉSÉNIUS, professeur à l'Université de Wiesbaden. *Neuvième édition française*, rédigée d'après la seizième édition allemande, par le Dr L. GAUTIER. 1 vol. in-8° avec figures et une planche en couleurs . . . . 7 fr.

Traité d'Analyse chimique quantitative, par R. FRÉSÉNIUS. *Septième édition française*, traduite sur la sixième édition allemande, par le Dr L. GAUTIER. 1 fort volume in-8° avec 251 figures. 16 fr.

Traité d'Analyse chimique quantitative par Électrolyse, par J. RIBAN, professeur chargé du cours d'analyse chimique et maître de conférences à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris. 1 vol. gr. in-8° avec 96 figures dans le texte . . . . . 9 fr.

Manuel pratique de l'analyse des alcools et des spiritueux, par CHARLES GIRARD, directeur du laboratoire municipal de Paris et LUCIEN CUNIASSE, chimiste expert de la ville de Paris, 1 vol. in-8° avec figures dans le texte et tableaux, relié toile . . . . 7 fr.

Paris. — L. MARETHEUX, imprimeur, 1, rue Cassette. — 18598.

Sur l'aldéhyde Oxynaphtoïque
sur quelques hydramides de ce corps.
et sur deux matières colorantes bleues
analogues au vert malachite.

Sur l'aldéhyde Oxynaphtoïque
Méthanal 1 naphtylol 2

L'aldéhyde oxynaphtoïque obtenu en appliquant la réaction de Reimer et Tiemann au β naphtol a été découverte par Rousseau, les auteurs l'attribuent à tort à Kauffmann.

Quant on fait réagir le chloroforme sur le β naphtol

on obtient une
une forte proportion
ldéhyde oxynaphtoïque.
e acidulait le
vapeur d'eau.
fort peu d'aldéhyde

e Rousseau, mais
ait par l'éther de
préférable à
étant fort peu

éhyde oxynaphtoïque
iques.
e forme qu'une
et fort peu de

lion alcoolique
hloroforme la
formes rapidement et

ié à la société
hyde oxynaphtoïque

atière résineuse
le produit de

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS
COMPRENANT
LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES
PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ
L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE
PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER
LA REVUE DES BREVETS, ETC.

EXTRAIT

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, Boulevard Saint-Germain (6e).

EXTRAITS DES STATUTS

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

Art. 4. — *Les conditions à remplir pour devenir membre de la Société sont les suivantes : 1° être présenté par deux membres de la Société; 2° obtenir, à la séance suivante, les suffrages de la majorité des membres présents.*

Art. 46. — *Les versements des membres résidants et non résidants se composent : 1° du droit d'admission, montant à 10 francs; 2° de la cotisation annuelle.*

Art. 47. — *La cotisation annuelle pour les membres résidants s'élève à 36 francs, payables d'avance.*

Art. 49. — *Les membres résidants ont droit à chaque séance à un jeton de la valeur de 1 franc.*

Art. 51. — *Pour les membres non résidants, la cotisation annuelle est de 25 francs, payables d'avance.*

Art. 55. — *La cotisation annuelle peut, au choix de chaque membre, être remplacée par un versement unique de 400 francs.*

Les membres de la Société reçoivent gratuitement :

1° Le Bulletin de la Société chimique de Paris.

2° Le volume des conférences faites à la Société.

3° Cinquante exemplaires de leurs communications parues au Bulletin.

Les membres de la *Société chimique* peuvent consulter, dans la Salle de la Bibliothèque, 44, rue de Rennes, tous les jours, le dimanche excepté, de 1 heure à 6 heures, les ouvrages composant la Bibliothèque de la *Société chimique de Paris*, de la *Société de Physique* et de la *Société d'Encouragement*.

Sur l'aldéhyde Oxynaphtoïque

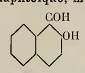
Méthanal 1 naphtylol 2

L'aldéhyde oxynaphtoïque obtenu en appliquant la réaction de Reimer et Tiemann au β naphtol a été découverte par Rousseau, les auteurs l'attribuent à tort à Kauffmann.

Quant on fait réagir le chloroforme sur le β naphtol

on obtient une
une forte proportion
ldéhyde oxynaphtoïque.
ue acidulait le
vapeur d'eau.
fort peu d'aldéhyde
ue Rousseau, mais
ait par l'ether de
préférable à
étant fort peu
éhyde oxynaphtoïque
riques.
e forme qu'une
et fort peu de
tion alcoolique
chloroforme la
former rapidement et
hé à la société
hyde oxynaphtoïque
matière résineuse
le produit de

Sur l'aldéhyde oxynaphtoïque, méthanal-1-naphtylol-2



par **M. R. FOSSE.**

J'ai été conduit indirectement à l'étude de ce corps. Je me proposais avec cet aldéhyde de tenter la synthèse du binaphtylèneglycol de Rousseau.

La formule donnée par ce savant ne correspond pas avec mes expériences. Au corps qu'il dénomme binaphtylène-glycol, produit dans la réaction de Reimer et Tiemann, appliquée au β-naphtylol, Rousseau assigne la formule :

$$\begin{matrix} C^{10}H^6\text{-}COH \\ | \qquad \| \\ C^{10}H^6\text{-}COH \end{matrix}.$$

Il admet sa formation à partir de deux molécules de méthanal-naphtylol.

$$\begin{matrix} OH\text{-}C^{10}H^6\text{-}COH \\ OH\text{-}C^{10}H^6\text{-}COH \end{matrix},$$

qui élimineraient, sous une influence réductrice, leurs deux OH à l'état d'eau; il se formerait un binaphtyle par soudure des deux atomes de carbone ayant perdu OH et en même temps les deux fonctions aldéhyde se transformeraient en deux fonctions alcool tertiaire.

Pour vérifier cette transformation qui me paraît impossible et que je n'ai pu jusqu'ici obtenir, j'ai préparé l'aldéhyde en suivant les instructions de Rousseau d'abord et de Kauffman après; dans les deux cas j'ai rencontré des difficultés pour la pureté et surtout pour le rendement.

Rousseau (1) a le premier obtenu cet aldéhyde en appliquant la réaction de Reimer et Tiemann.

(1) La plupart des auteurs (le *Dictionnaire de Wurtz*, supp. I, p. 1136; Beilstein, Bd III, p. 96) attribuent à tort à Kauffmann cette découverte qui appartient à Rousseau (ROUSSEAU, *C. R.*, 16 janvier 1882, t. 94, p. 133: KAUFFMANN, *Berichte*, 30 mars 1882, t. 15, p. 804).

A côté de l'aldéhyde, se forme une masse considérable de produits insolubles dans les alcalis comprenant :

1° Le binaphtylène-glycol $C^{22}H^{14}O^2$, représentant plus de 40 0/0 du naphtylol employé;

2° Un alcool monoatomique $C^{22}H^{14}O$;

3° L'anhydride du glycol $C^{22}H^{12}O$;

4° Deux résines l'une soluble, l'autre insoluble dans les alcalis. Rousseau isole l'aldéhyde par dissolution dans les alcalis, décomposition par un acide et entraînement par la vapeur d'eau.

Ce procédé d'extraction est extrêmement long, l'aldéhyde passe très difficilement avec la vapeur d'eau. En faisant pendant plusieurs jours ce traitement nous n'avons obtenu que 9 grammes de matière contenant du naphtylol.

Kauffmann a donné, peu après Rousseau, un autre procédé d'extraction. Comme ce dernier, il fait réagir 50-60 grammes de chloroforme sur 40 grammes de β-naphtylol, 60 grammes de NaOH, 250 cc. d'eau vers 60°.

Il se forme d'abord une coloration bleue, qui vers la fin vire au jaune, et il se dépose une masse jaune formée de petits cristaux en forme d'écailles. Il essore le produit insoluble qui est surtout composé de la combinaison sodique de l'aldéhyde, le lave avec un peu d'eau pour enlever le naphtolate de soude qui l'imprègne, décompose par un acide, essore à nouveau.

Il constate que le précipité est formé de trois substances :

L'aldéhyde, le glycol de Rousseau, et un corps fondant à 144°, qu'il n'a pas étudié et qui ne semble correspondre à aucun des corps déjà signalés par le précédent auteur.

Kauffmann constate ainsi que l'on peut obtenir l'aldéhyde par entraînement, mais que le rendement en est des plus faibles; il préfère l'isoler par cristallisation. L'alcool dissout à la fois l'aldéhyde et la résine, mais ces deux corps possédant même solubilité, l'aldéhyde cristallise avec la résine. L'éther de pétrole ne dissout pas la résine mais dissout l'aldéhyde et le corps fusible à 144°. Pour les séparer on fait cristalliser dans l'alcool ou l'on traite par la soude qui ne dissout que l'aldéhyde.

Ce procédé d'extraction, quoique préférable à celui de Rousseau, est très long, l'aldéhyde étant très peu soluble dans l'éther de pétrole bouillant.

Quant au procédé de préparation il est le même que celui de Rousseau et présente les mêmes inconvénients Ce n'est qu'une faible portion du naphtylol qui est transformé en aldéhyde, le reste donne les corps signalés plus haut ou demeure inaltéré.

1

Sur l'aldéhyde Oxynaphtoïque
Méthanal, naphtylol 2

L'aldéhyde oxynaphtoïque obtenu en appliquant la réaction de Reimer et Tiemann au β naphtol a été découverte par Rousseau, les auteurs l'attribuent à tort à Kauffmann.

Quant on fait réagir le chloroforme sur le β naphtol
... on obtient une
une forte proportion
...déhyde oxynaphtoïque.
...e acidulait le
... vapeur d'eau.
fort peu d'aldéhyde
...e Rousseau, mais
...ait par l'éther de
préférable à
étant fort peu
...éhyde oxynaphtoïque
...riques.
...e forme qu'une
et fort peu de
...tion alcoolique
...chloroforme la
...former rapidement et
...hé à la société
...éhyde oxynaphtoïque
...atière résineuse
... le produit de

J'ai réussi à diminuer de beaucoup la durée de la réaction et par suite la proportion de résine; à éviter d'une façon presque absolue la formation de produits secondaires insolubles dans les les alcalis; enfin à extraire commodément l'aldéhyde à l'état pur.

On obtient tous ces résultats en opérant en solution alcoolique faible. Grâce à l'alcool qui dissout le chloroforme, la réaction est immédiate et l'on réussit rapidement à transformer entièrement le naphtylol.

Dans un grand ballon on a introduit une solution de 400 gr. de β-naphtylol, 800 gr. de soude caustique, 1650 gr. d'eau, 1200 gr. d'alcool à 90°. On a placé le ballon dans un grand bain d'eau maintenu à 65°-70°, on l'a surmonté d'un réfrigérant à boules. On introduit goutte à goutte le chloroforme, immédiatement la réaction se déclare, et le liquide se colore en beau bleu indigo. On peut alors cesser de chauffer le bain à condition de verser continuellement du chloroforme par très petites quantités, la chaleur dégagée par la formation du chloruré alcalin donne une température suffisante pour que la réaction continue.

Au bout d'une heure environ, si on n'a cessé d'ajouter continuellement du chloroforme par très petites quantités, la réaction est terminée. On reconnaît ce terme à la disparition de la couleur bleue, à l'existence d'une couleur légèrement rouge et à ce que des additions successives d'alcali et de chloroforme ne reproduisent plus de bleu. On sait en effet que cette coloration est un caractère très sensible du naphtylol en présence de chloroforme et d'alcali. Tout le naphtylol est alors transformé.

Il ne s'est formé qu'une très faible quantité de produit insoluble dans les alcalis, car le produit de la réaction ne laisse qu'un très faible résidu quand on le traite par une eau alcaline chaude.

Pour transformer complètement 400 g. de naphtylol, il a fallu 395 gr. de chloroforme, la théorie pour la transformation complète du naphtylol en aldéhyde en exige 333.

En suivant le procédé Rousseau et Kauffmann, la même quantité de naphtylol aurait exigé 500 à 600 gr. de $CHCl^3$.

Extraction de l'aldéhyde. — On distille l'alcool, on acidule fortement par HCl le contenu du ballon, une huile rouge se sépare, on décante, on lave à l'eau tiède, on sèche, et par distillation dans le vide, on obtient le méthylal-naphtylol pur.

La presque totalité a passé à 192° sous 27 mm., sous forme d'un liquide incolore ou légèrement ambré, qui se solidifie en une masse blanche à cassure cristalline.

Nous avons obtenu, par distillation, un rendement supérieur à

86 0/0 du rendement théorique. En réalité, nous aurions dû obtenir un plus fort rendement, une partie de l'aldéhyde s'étant altérée pendant la distillation.

Propriétés. — Cristallise en prismes dans l'alcool, en fines aiguilles dans l'acide acétique, fond à 77°, se colore en jaune quand on l'expose à la lumière, puis brunit à la longue. Cet aldéhyde donne avec les alcalis des combinaisons peu solubles à froid, plus solubles à chaud; la combinaison sodique se présente en petites écailles.

Nous avons préparé sa combinaison bisulfitique précédemment obtenue par Rousseau; elle se forme très lentement.

Nous n'avons pas pu obtenir la réaction de Schiff; une solution éthérée et une solution alcoolique d'aldéhyde, agitées longtemps avec du bisulfite de rosaniline n'ont pas donné de coloration, même en abandonnant longtemps dans des flacons fermés.

Le chlorure ferrique donne une coloration brune à la solution alcoolique d'aldéhyde. — Le nitrate d'argent est réduit, la liqueur de Fehling n'est pas réduite à l'ébullition.

Le réactif de Liebermann donne une coloration vert sale.

L'acide sulfurique concentré dissout l'aldéhyde en donnant une solution jaune d'or.

Le chloroforme agissant à chaud sur la solution sodique ne donne pas de coloration (en l'absence de naphtylol) si on continue l'action un certain temps il se produit une faible coloration rouge.

Oxime $OH\text{-}C^{10}H^6\text{-}CH\text{-}Az\text{-}OH$. — Ce corps a été obtenu par l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur la combinaison sodique de l'aldéhyde en solution alcoolique. Ce corps se présente en belles aiguilles soyeuses, longues et fines, légèrement grises.

Analyse. — Matière, $0^{gr},2992$; azote, $19^{cc},8$; $P = 757$; $t = 19°$; $a = 1,1388$ — soit en centièmes, trouvé : Az, 7,53 — théorie pour $C^{11}H^9AzO^2$: Az, 7,48. Il fond à 157°, il se dissout dans les alcalis.

Picrate $C^6H^2\left\langle\begin{matrix}OH\\(AzO^2)^3\end{matrix}\right. + C^{10}H^6\left\langle\begin{matrix}OH\\COH\end{matrix}\right.$. — On l'a obtenu en ajoutant à la solution alcoolique d'aldéhyde la quantité nécessaire d'acide picrique en solution alcoolique. Par cristallisation on obtient des aiguilles jaune pâle, fondant vers 120° au bloc Maquenne.

Analyse. — Matière, 0,312; azote, 28 cc.; $P = 756$; $t = 21$, $a = 1,128$ — soit en centièmes, trouvé : Az, 10,12 — théorie pour $C^6H^2\left\langle\begin{matrix}OH\\(AzO^2)^3\end{matrix}\right. + C^{10}H^6\left\langle\begin{matrix}OH\\COH\end{matrix}\right.$: Az, 10,4.

Phénylhydrazone. — Ce sont des cristaux fondant à 195° au bloc

1

Sur l'aldéhyde Oxynaphtoïque

Méthanal 1 naphtol 2

L'aldéhyde oxynaphtoïque obtenu en appliquant la réaction de Reimer et Tiemann au β naphtol a été découverte par Rousseau, les auteurs l'attribuent à tort à Kauffmann.

Quant on fait réagir le chloroforme sur le β naphtol ... on obtient une ... une forte proportion ... aldéhyde oxynaphtoïque. ... acidulait le ... vapeur d'eau. ... fort peu d'aldéhyde ... Rousseau, mais ... rait par l'éther de ... préférable à ... étant fort peu ... éhyde oxynaphtoïque ... iques. ... forme qu'une ... et fort peu de ... tion alcoolique ... chloroforme la ... former rapidement et ... lié à la société ... éhyde oxynaphtoïque ... matière résineuse ... le produit de

Maquenne. Peu soluble dans l'alcool, plus soluble dans le benzène, insoluble dans les alcalis.

Hydramides. — J'ai préparé les hydramides de l'*aniline*, de l'*ortho-* et de la *paratoluidine* de l'α- et β-*naphtylamine*. Ces corps régénèrent leurs constituants sous l'influence des acides dilués et des alcalis dilués à chaud. Ils sont complètement insolubles dans une eau alcaline froide.

L'*hydramide de l'aniline* se présente en cristaux jaunes, soyeux, solubles dans l'alcool, très solubles dans le benzène.

Ce corps fond à 87°.

L'*hydramide de l'orthotoluidine* a été obtenu en faisant un mélange équimoléculaire d'aldéhyde et d'orthotoluidine. Par cristallisation dans l'alcool, on obtient des cristaux jaunes fondant à 124°.

L'*hydramide de la paratoluidine* ressemble absolument au corps précédent, mais fond à 132°.

L'*hydramide de l'α-naphtylamine* s'obtient en fondant molécules égales d'aldéhyde et d'α-naphtylamine. Par cristallisation dans le benzène on obtient de magnifiques aiguilles rouge corail, fondant à 180°.

L'analyse de ces hydramides et de l'hydrazone ne semble pas conduire à la formule simple

$$OH\text{-}C^{10}H^{6}\text{-}CH{=}Az\text{-}R.$$

Dans une prochaine note, avec quelques dérivés intéressants de cet aldéhyde, nous donnerons les formules de l'hydrazone et de ces hydramides d'après nos analyses, la cryoscopie et le dosage de l'eau de formation.

(Travail fait au laboratoire de M. Haller et à l'Institut de chimie biologique.)

EXTRAIT DU *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 3e série, t. 25, p. 371; 1901.

Sur l'aldéhyde Oxynaphtoïque

Méthanal 1 naphtylol 2

L'aldéhyde oxynaphtoïque obtenu en appliquant la réaction de Reimer et Tiemann au β naphtol a été découverte par Rousseau, les auteurs l'attribuent à tort à Kauffmann.

Quant on fait réagir le chloroforme sur le β naphtol
en présence d'...

...e on obtient une
... une forte proportion
...ldéhyde oxynaphtoïque.
...ue acidulait le
... vapeur d'eau.
... fort peu d'aldéhyde

...ue Rousseau, mais
...ait par l'éther de
... préférable à
... étant fort peu

...éhyde oxynaphtoïque
...riques.
...e forme qu'une
... et fort peu de

...tion alcoolique
...chloroforme la
... former rapidement et

...lié à la société
...éhyde oxynaphtoïque

...atière résineuse
... le produit de

Sur l'aldéhyde Oxynaphtoïque

Méthanal 1 naphtylol 2

L'aldéhyde oxynaphtoïque obtenu en appliquant la réaction de Reimer et Tiemann au β naphtol a été découverte par Rousseau, les auteurs l'attribuent à tort à Kauffmann.

Quant on fait réagir le chloroforme sur le β naphtol en présence d'une solution aqueuse de soude on obtient une

une forte proportion
aldéhyde oxynaphtoïque
e acidulait le
vapeur d'eau.
fort peu d'aldéhyde

e Rousseau, mais
it par l'éther de
préférable à
étant fort peu

hyde oxynaphtoïque
iques.
e forme qu'une
et fort peu de

tion alcoolique
chloroforme la
former rapidement et

é à la société
hyde oxynaphtoïque

atière résineuse
le produit de

MASSON ET Cie, Éditeurs, 120, boulevard Saint-Germain (6e).

CONDITIONS DE LA PUBLICATION DU " BULLETIN "

Le *Bulletin de la Société chimique* paraît le 5 et le 20 de chaque mois, et forme chaque année 2 volumes in-8° d'environ 600 pages.

PRIX DE L'ABONNEMENT ANNUEL :

Paris, 30 fr. — Départements, 32 fr. — Union postale, 33 fr.

Chacune des années 1873 à 1886.	20 fr.
— — 1887 à 1895.	25 fr.
— — 1896 à 1899.	30 fr.

Les Éditeurs possèdent quelques collections du *Bulletin de la Société chimique*, pour lesquelles ils traitent de gré à gré.

Table analytique des matières contenues dans le *Bulletin de la Société chimique*, 1re et 2e séries (1858 à 1874) et dans les répertoires de chimie pure et de chimie appliquée, suivie de la table alphabétique des auteurs, dressées par Ed. Willm.

1 volume in-8°, de 512 pages. . . . . 20 fr.

Tables des années 1875 à 1888, dressées par Th. Schneider.

1 volume in-8°, de 830 pages. . . . . 30 fr.

A LA MÊME LIBRAIRIE

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE

PAR

MM. BERTHELOT, MASCART, MOISSAN

SEPTIÈME SÉRIE

Les **Annales de Chimie et de Physique** paraissent le 1er de chaque mois avec planches gravées sur cuivre et figures intercalées dans le texte. Elles forment chaque année 3 volumes in-8°. L'abonnement ne se fait que pour l'année entière.

Paris, 30 fr. — France et Algérie, 34 fr. — Union postale, 36 fr.

A LA MÊME LIBRAIRIE

Traité de chimie industrielle, par R. Wagner et F. Fischer, quatrième édition française entièrement refondue, rédigée d'après la quinzième édition allemande, par le docteur L. Gautier, 2 volumes grand in-8° avec de nombreuses figures dans le texte. En souscription . . . . **30 fr.**

Traité des Matières colorantes organiques artificielles, *de leur préparation industrielle et de leurs applications*, par Léon Lefèvre, ingénieur (E. I. R.), préparateur de chimie à l'École polytechnique. Préface de Edouard Grimaux, membre de l'Institut (Académie des Sciences). 2 vol. in-8° reliés toile avec 31 gravures dans le texte et 261 échantillons. . . . . **90 fr.**

Chimie végétale et agricole (*station de chimie végétale de Meudon* 1883-1899), par M. Berthelot, sénateur, secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences, professeur au Collège de France, 4 vol. in-8° . . . . **36 fr.**

Cours de Chimie minérale et organique, par A. Gautier, membre de l'Institut, professeur à la Faculté de médecine. 2e édition revue et mise au courant des travaux les plus récents. 2 volumes grand in-8° avec figures dans le texte.
I **Chimie minérale**, 1 volume gr. in-8° avec 244 figures. **16 fr.**
II. **Chimie organique**. 1 volume grand in-8° avec 72 figures. **16 fr.**

Leçons de Chimie biologique normale et pathologique, par le professeur A. Gautier. 2e édition publiée avec la collaboration de M. Arthus, professeur de physiologie et de chimie physiologique à l'Université de Fribourg. 1 vol. grand in-8° avec 110 figures. **18 fr.**

Précis de Chimie analytique : *Analyse qualitative, analyse quantitative par liqueurs titrées, analyse des gaz, analyse organique élémentaire, analyses et dosages relatifs à la Chimie agricole, analyse des vins, essais des principaux minerais*, par J.-A. Muller, docteur ès sciences, professeur à l'École supérieure des sciences d'Alger. 1 vol. in-12 broché. **3 fr.**

Traité d'Analyse chimique qualitative, par R. Frésénius, professeur à l'Université de Wiesbaden. *Neuvième édition française*, rédigée d'après la seizième édition allemande, par le Dr L. Gautier. 1 vol. in-8° avec figures et une planche en couleurs . . . . **7 fr.**

Traité d'Analyse chimique quantitative, par R. Frésénius. *Septième édition française*, traduite sur la sixième édition allemande, par le Dr L. Gautier. 1 fort volume in-8° avec 251 figures. **16 fr.**

Traité d'Analyse chimique quantitative par Électrolyse, par J. Riban, professeur chargé du cours d'analyse chimique et maître de conférences à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris. 1 vol. gr. in-8° avec 96 figures dans le texte . . . . . **9 fr.**

Manuel pratique de l'analyse des alcools et des spiritueux, par Charles Girard, directeur du laboratoire municipal de Paris et Lucien Cuniasse, chimiste expert de la ville de Paris. 1 vol. in-8° avec figures dans le texte et tableaux, relié toile . . . . **7 fr.**

Charles Gerhardt, *sa vie, son œuvre, sa correspondance, 1816-1856. Documents d'Histoire de la Chimie*, par M. Ed. Grimaux, de l'Institut, et M. Charles Gerhardt, ingénieur. 1 vol. in-8° de xi-595 pages avec portrait. . . . . **15 fr.**

Paris. — L. Maretheux, imprimeur, 1, rue Cassette. — 20898.

Sur l'aldéhyde Oxynaphtoïque
Méthanal 1 naphtylol 2

L'aldéhyde oxynaphtoïque obtenu en appliquant la réaction de Reimer et Tiemann au β naphtol a été découverte par Rousseau, les auteurs l'attribuent à tort à Kauffmann.

Quant on fait réagir le chloroforme sur le β naphtol en présence d'une solution aqueuse de soude on obtient une masse considérable de produits insolubles, une forte proportion de résine et une faible quantité d'aldéhyde oxynaphtoïque.

Pour extraire cet aldéhyde Rousseau acidulait le produit de la réaction et entrainait à la vapeur d'eau. Ce procédé extrêmement long ne donne que fort peu d'aldéhyde ce corps s'entrainant très difficilement.

Kauffmann prépare cet aldéhyde comme Rousseau, mais au lieu de l'entrainer à la vapeur, il l'extrait par l'ether de pétrole bouillant. Ce procédé d'extraction préférable à celui de Rousseau, est très long l'aldéhyde étant fort peu soluble dans l'éther de pétrole bouillant.

J'ai réussi à obtenir facilement l'aldéhyde oxynaphtoïque pur avec des rendements presque théoriques.
En opérant comme je l'indique il ne se forme qu'une trace de produits insolubles dans les alcalis et fort peu de résine.
J'ai obtenu ces résultats en opérant en solution alcoolique faible. Grâce à l'alcool qui dissout le chloroforme la réaction est immédiate et l'on réussit à transformer rapidement et entièrement le naphtol.
On trouvera dans le mémoire que j'ai publié à la société chimique tous les détails pour obtenir l'aldéhyde oxynaphtoïque pur.
J'isole l'aldéhyde de la petite quantité de matière résineuse qui l'accompagne en distillant dans le vide le produit de la réaction acidulé, lavé et séché.

J'ai obtenu par distillation un rendement supérieur à 86 % du rendement théorique.

L'aldéhyde oxynaphtoïque qui jusqu'ici a été fort peu étudié à cause de la difficulté de se le procurer peut grâce à mon procédé être préparé en grand dans l'industrie, à un prix de revient insignifiant. Il trouvera peut être un emploie médical au même titre que le naphtol β.

J'ai préparé l'oxime $OH-C^{10}H^6-CH=Az-OH$ qui se présente en belles aiguilles soyeuses fondant à 157°

Le picrate $C^6H^2{<}^{OH}_{(AzO^2)^3} + C^{10}H^6{<}^{OH}_{COH}$ aiguilles jaune pale fondant vers 120.

La Phenylhydrazone cristaux jaune fondant à 195°

La combinaison avec l'aniline fondant à 85°

—— avec l'ortho toluidine —— 124°

— avec la para toluidine —— 132°

— avec l'α naphtylamine — 180° Cette combinaison peut servir à caractériser l'aldéhyde oxynaphtoïque elle se présente sous forme de magnifiques aiguilles rouge corail.

Si on se contente de faire un dosage d'azote pour l'hydrazone et les hydramides on trouve des nombres concordant avec la formule simple

$$OH-C^{10}H^6-CH=Az$$

mais si l'on dose aussi le carbone on trouve qu'il n'en est pas ainsi et que ces combinaisons semblent correspondre (sauf pour l'aniline) avec la formule double $-H^2O$:

$$O{<}^{C^{10}H^6-CH=Az}_{C^{10}H^6-CH=Az}$$

ces corps seraient en somme les produits de condensation de la phenylhydrazine, des toluidines, de la naphtylamine avec l'oxyde de dinaphtaldéhyde

$$O{<}^{C^{10}H^6-CHO}_{C^{10}H^6-CHO}$$

Cet oxyde de dinaphtaldéhyde est connu, il a été obtenu par l'action du chlorure d'acétyle sur l'aldéhyde oxynaphtoïque, il correspond au parasalicylide de formule semblable

$$O\begin{matrix} - C^6H^4 - CHO \\ - C^6H^4 - CHO \end{matrix}$$

Je pensais pouvoir vérifier facilement le résultat auquel me conduisait l'analyse, en comparant les corps que j'avais obtenus avec les produits de condensation de l'oxyde de dinaphtaldéhyde avec la phenylhydrazine et les amines.

Or, pas plus que le parasalicylide, l'oxyde de dinaphtaldéhyde ne donne de combinaison avec la phenylhydrazine et les amines.

J'ai dosé l'eau de formation de tous ces corps mais les nombres obtenus représentent presque aussi bien l'eau de formation du composé simple que celle du composé double.

Le dernier mot appartiendra à la cryoscopie de ces corps, que je n'ai pas encore eu le loisir de faire

Hydramide de l'aniline

Le dosage de carbone et d'azote lui assignent la formule $OH - C^{10}H^6 - CH = Az - C^6H^5$

Matière 0,3236 Co^2 0,9769 H^2O 0,1494

Trouvé C 82.33 Theorie pour $C^{17}H^{13}AzO$ 82,59

H 5.02 5.26

matière 0,481 Az = 23^cc^ t = 24 p = 769 a = 1,16345

Trouvé Az = 5,56 théorie pour $C^{17}H^{13}AzO$ Az = 5.66

Dosage de l'eau de formation.

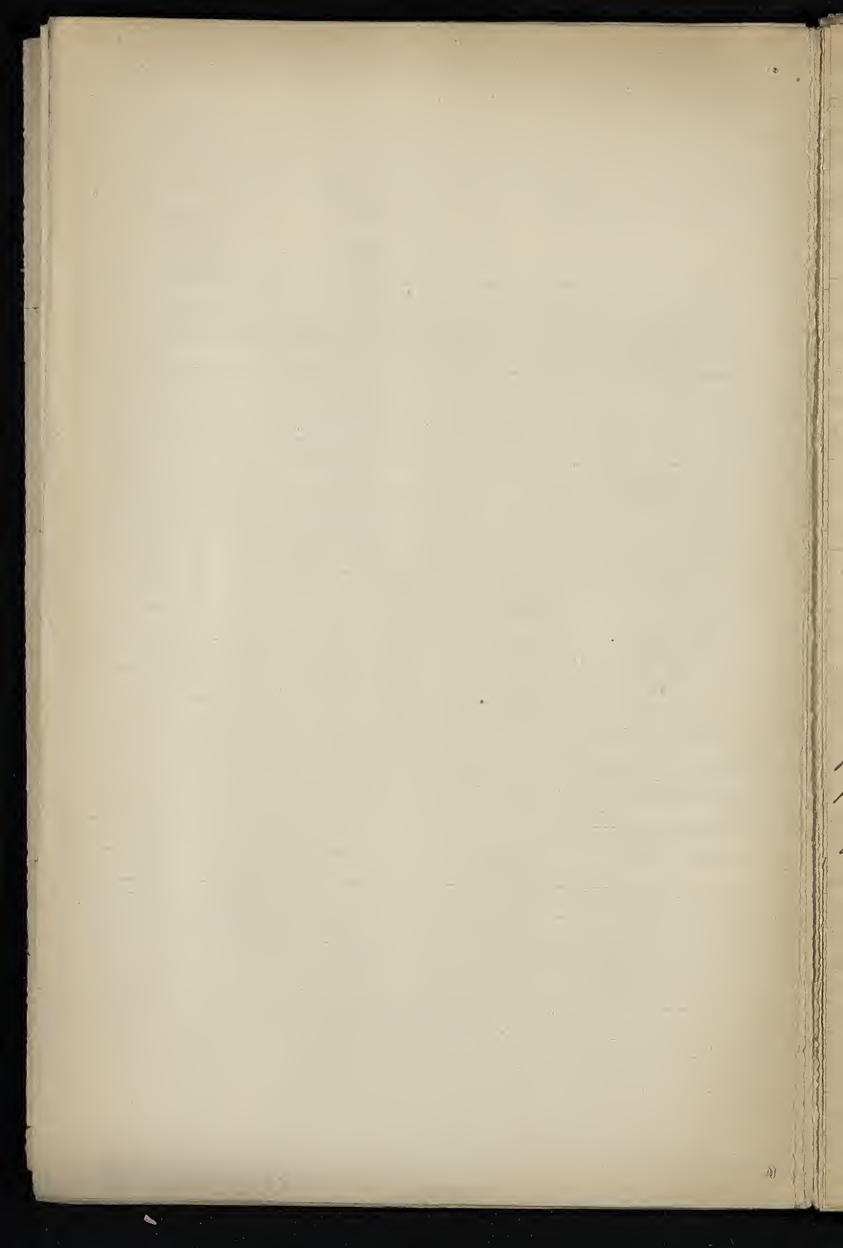
2^gr^,325 d'aniline + 4^gr^,3 d'aldéhyde ont perdu à 90-100°

0^gr^,4859 d'Eau

perte d'Eau % pour $C^{17}H^{13}AzO$ Theorie 7.28

Trouvé 7.33

perte d'Eau % pour $C^{34}H^{24}Az^2O$ Theorie 7.56



Hydramide de la paratoluidine

L'analyse a donné

I	matière 0,2648	CO^2 0,8213	H^2O 0,1243
II	matière 0,2733	CO^2 0,8431	H^2O 0,1345
III	matière 0,2741	CO^2 0,8525	H^2O 0,1376
IV	mat. 0,44	Az = 26 cc t = 22	p. 768

		I	II	III	IV
Trouvé	C	84.55	84.30	84.20	
	H	5.21		5.51	
	Az				5.84

Théorie pour $OH-C^{10}H^6-CH=Az-C^6H^4-CH^3$

C 82.75
H 5.74
Az 5.36

Théorie pour $O<\begin{matrix}C^{10}H^6-CH=Az-C^6H^4-CH^3\\C^{10}H^6-CH=Az-C^6H^4-CH^3\end{matrix}$

C 85.07
H 5.55
Az 5.55

Dosage de l'eau de formation

paratoluidine 6,88 + aldehyde 4,28 ont perdu à 90-100° 0,7581 d'eau

perte de poids % Trouvé 7.28
perte de poids % Théorie pour $C^{18}H^{15}OAz$ 6.89
perte de poids % Théorie pour $C^{36}H^{28}OAz^2$ 7.14

Le dosage du carbone et de l'azote, ainsi que l'eau de formation semblent montrer que la condensation de la paratoluidine avec l'aldehyde oxynaphtoïque a pour formule

$$O<\begin{matrix}C^{10}H^6-CH=Az-C^6H^4-CH^3\\C^{10}H^6-CH=Az-C^6H^4-CH^3\end{matrix}$$

Hydramide de l'α naphtylamine

I	matière	0,2353	CO^2 0,7548		H^2O	0,0914
II	mat.	0,2298	CO^2 0,734		H^2O	0,0975
III	mat	0,493	Az = 19cc.2	t = 24		p = 762
IV	mat	0,4152	Az =	t = 23		p = 758

		I	II	III	IV
Trouvé	C	87.4	87.11		
	H	4.31	4.71		
	Az			4.49	4.82

Théorie pour $OH - C^{10}H^6 - CH = Az - C^{10}H^7$

C	84.84
H	5.05
Az	4.7.

Théorie pour $O \begin{cases} C^{10}H^6 - CH = Az - C^{10}H^7 \\ C^{10}H^6 - CH = Az - C^{10}H^7 \end{cases}$

C	87.5
H	4.86
Az	4.86

Dosage de l'eau de formation

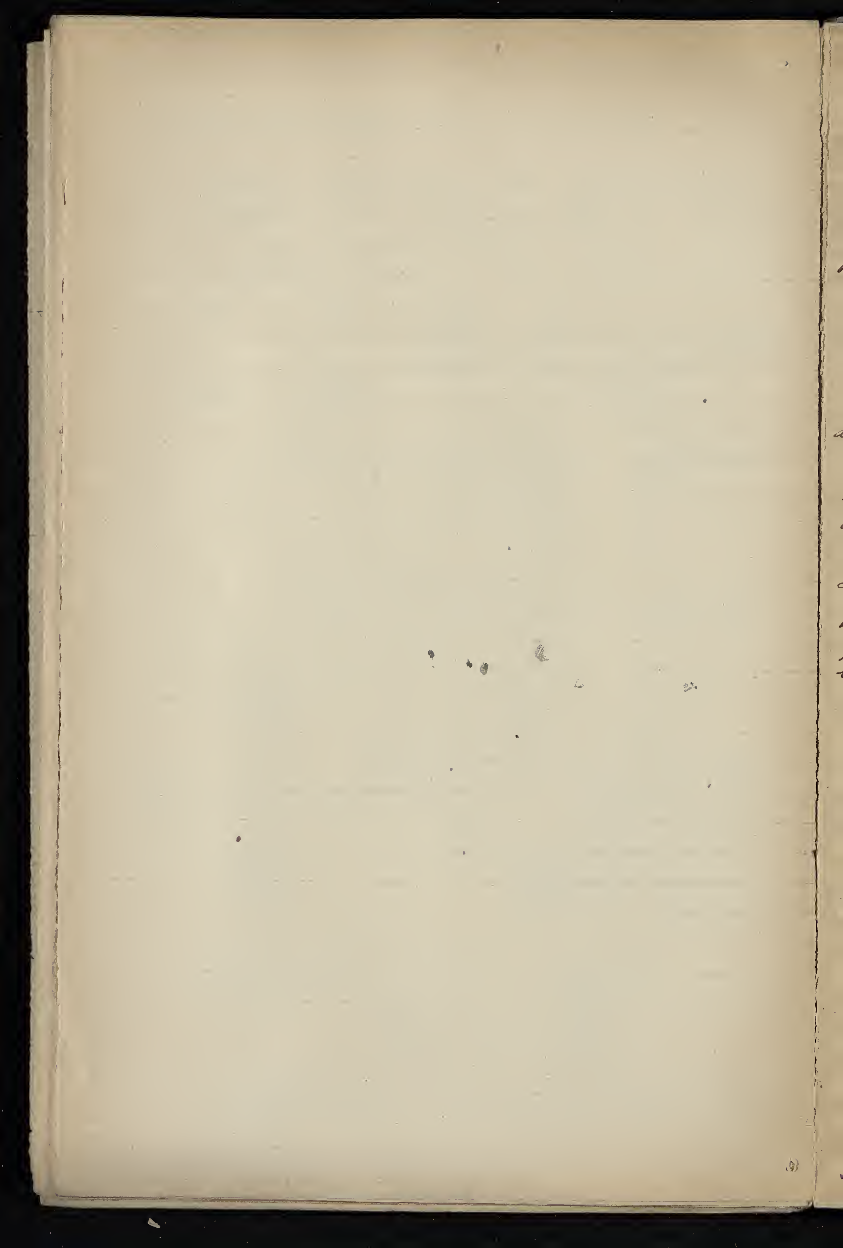
3.44 d'aldehyde + 2,86 de naphtylamine ont perdu à 100°
0,gr3646 d'eau

Trouvé % perte d'eau	6.74
Théorie pour $C^{21}H^{15}OAz$	6.06
Théorie pour $C^{42}H^{28}OAz^2$	6.25

Ici encore le dosage de carbone conduit à la formule double

$$O \begin{cases} C^{10}H^6 - CH = Az - C^{10}H^7 \\ C^{10}H^6 - CH = Az - C^{10}H^7 \end{cases}$$

Le dosage d'azote et d'eau n'est pas caractéristique et peut s'appliquer aussi bien à la 1ère qu'à la 2ème formule



(3)

Si la détermination de poids moléculaire vient à l'appui de nos analyses il sera très intéressant de montrer que lorsqu'on fait agir les amines et la phenylhydrazine sur l'aldéhyde oxynaphtoïque on n'obtient pas les produits de condensation de ce corps mais de l'éther de cet aldéhyde

$$O \begin{cases} C^{10}H^{6}-CHO \\ C^{10}H^{6}-CHO \end{cases}$$

Si ce résultat est vérifié nos expériences s'étendront aux autres orthoxyaldéhydes et en particulier à l'aldéhyde salicylique.

Signalons enfin la formation de nouvelles bases obtenues en chauffant jusqu'à distillation les bases ci-dessus mentionnées ou en les traitant au Bain Marie par l'acide sulfurique concentré.
L'Hydramide de l'aldéhyde salicylique et de l'aniline traitée de cette façon nous a donné une base soluble dans l'eau bouillante probablement de la série de l'acridine. Nous l'analyserons très prochainement

Je signalerai enfin les produits de condensation que j'ai obtenus par l'action de l'aldéhyde oxynaphtoïque
sur la diméthyl aniline
sur la diethylaniline
ce sont les leucobases de matières colorantes bleues de même nature que le vert Malachite

Action de l'aldéhyde oxynaphtoïque sur la diméthylaniline

$$OH-C^{10}H^{6}-CH\begin{matrix} -C^{6}H^{4}-Az\begin{matrix} -CH^{3} \\ -CH^{3} \end{matrix} \\ -C^{6}H^{4}-Az\begin{matrix} -CH^{3} \\ -CH^{3} \end{matrix} \end{matrix}$$

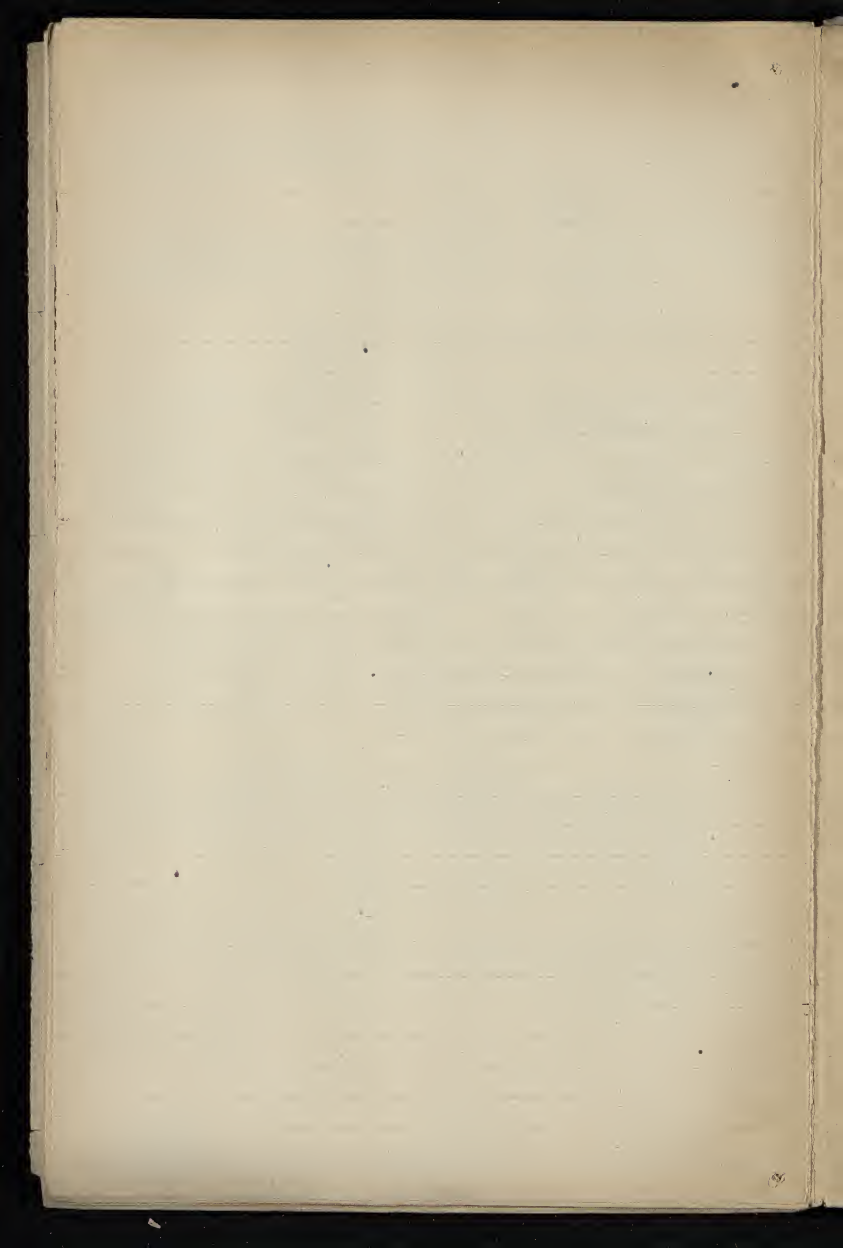
Tetraméthyl diamido diphényl naphtylol méthane

On a chauffé longtemps au Bain Marie 1 mol. d'aldéhyde oxynaphtoïque et 2 mol. de diméthyl aniline en présence d'une petite quantité d'HCl. Après réaction on a neutralisé par la soude, entraîné la diméthyl aniline non condensé et fait cristalliser dans l'alcool bouillant.
On obtient alors de belles lamelles à éclat argenté bleuissant rapidement à l'air. Ce corps quoique possédant 1 OH phénolyque est insoluble dans les alcalis.
Traitée par le bioxyde de plomb et HCl la leucobase se transforme en belle matière bleue que nous n'avons pu réussir à faire cristalliser.

Action de l'aldéhyde éthylique sur la diéthylaniline
Tetréthyl diamido diphenyl naphtylol methane

$$OH-C^{10}H^{6}-CH\begin{matrix} -C^{6}H^{4}-Az\begin{matrix} -C^{2}H^{5} \\ -C^{2}H^{5} \end{matrix} \\ -C^{6}H^{4}-Az\begin{matrix} -C^{2}H^{5} \\ -C^{2}H^{5} \end{matrix} \end{matrix}$$

Obtenue comme le corps précédent, cette leucobase présente le même aspect et les mêmes propriétés.
Point de fusion 150°.



Sur la réduction de l'aldéhyde
Oxynaphtoïque et sur un nouveau naphtol
le méthyl 1 naphtol 2

Sur la réduction de l'aldéhyde oxynaphtoïque et sur le méthyl 1 naphtol 2

Dans l'intention d'obtenir l'alcool correspondant à l'aldéhyde oxynaphtoïque : l'alcool oxynaphtoïque, qui serait dans la série du naphtalène la saligénine de la série du benzène, j'ai fait agir sur l'aldéhyde oxynaphtoïque en solution acétique le zinc laminé et de l'acide chlorhydrique. Au lieu d'obtenir l'alcool : $C^{10}H^{6}{-CH^{2}OH \atop -OH}$ j'ai obtenu le méthyl naphtol $C^{10}H^{6}{-CH^{3} \atop -OH}$ ${}^{1}_{2}$ qui était inconnu.

Les rendements sont théoriques. Lorsque tout le zinc a été dissous on a distillé l'acide acétique, additionné d'eau, épuisé par l'éther ; la solution éthérée séchée, et l'éther distillé, on a distillé le résidu dans le vide et on a obtenu un liquide incolore cristallisant rapidement. On l'a fait cristalliser dans le chloroforme et il s'est formé de belles aiguilles incolores fondant à 103° qui constituent le méthyl 1 naphtol 2

$CH3$
OH

Analyses	mat	0, 2852	Co^2	0,8806	H^2O	0,1584
	mat	0. 2769	Co^2	0,845	H^2O	0,157

Trouvé	C	83.25	83.22	Théorie pour	83.54
	H	6.17	6.2	$C^{11}H^{10}O$	6.32

Analyse de l'éther acétique

	mat 0, 33	co^2	0,939	H^2O	0,1532
Trouvé	C	77.60		Théorie	78.00
	H	5.15			6.

Le picrate est en belles aiguilles oranges fondant à 160-161

Propriétés. Ce nouveau naphtol est très soluble dans l'alcool, l'Ether, le chloroforme, peu dans l'Ether de petrole, peu dans l'eau bouillante d'où il cristallise en aiguilles. Il est presque inodore. Il se sublime très facilement au dessous de 100° en magnifiques aiguilles.

Il se distingue du naphtol par son absence de coloration bleue par le chloroforme et les alcalis. Le chlorure ferrique lui donne une très faible coloration verte.

On ne connaissait jusqu'ici que deux méthyl naphtol. Le méthyl 2. naphtol 1 orthoisomère du corps que je décris et le methyl 2. naphtol 4.

Ce corps est l'ortho crésol de la serie du naphtalène.

Je me propose 1° de Brômer ce corps ... de faire son ether methylique $C^{10}H^5 \begin{smallmatrix} - OCH^3 \\ - CH^3 \\ \smallsetminus Br \end{smallmatrix}$

et de faire agir CH^3I d'après la méthode de Fittig afin d'obtenir un dimethyl naphtol

$C^{10}H^5 \begin{smallmatrix} - OCH^3 \\ - CH^3 \\ \smallsetminus CH^3 \end{smallmatrix}$ qui sera isomère ou identique

au seul dimethyl naphtol connu qui a été obtenu par Cannizaro en distillant la Santonine sur la poudre de Zinc.

Connaissant la position des deux groupes OH et CH^3 il sera facile de determiner la position du troisième. Si le dimethyl naphtol obtenu est identique à celui dérivant de la santonine on pourra ainsi fixer la constitution de ce dernier.

On pourra même si ce peut être dimethyl naphtol se fait facilement essayer de remonter à des corps analogues à la santonine ou à des termes intermédiaires entre le dimethyl naphtol et la serie santonique.

2° Sur le corps [naphthalene ring with CH^3 and OH] je ferai reagir le chloroforme

et la soude. D'après les résultats fournis en général par cette réaction, il se formera un corps aldéhydique puisque la position ortho de OH est libre en β et j'obtiendrai alors :

l'aldéhyde [naphtalène: CH_3, OH, COH] qui réduit donnera [naphtalène: CH_3, OH, CH_3]

un nouveau diméthylnaphtol dont la constitution sera bien connue

Sur le prétendu Binaphtylène-alcool

Sur le Prétendu Binaphtylène-alcool.

Comptes Rendus. 18 Mars 1901

Je m'étais proposé de préparer l'orthoformiate β trinaphtylique inconnu $CH \begin{smallmatrix} \diagup OC^{10}H^{7} \\ - OC^{10}H^{7} \\ \diagdown OC^{10}H^{7} \end{smallmatrix}$

par l'action du chloroforme sur le β naphtolate de sodium. Ce corps devait se former suivant l'équation :

$$CHCl^3 + 3\ Na-O-C^{10}H^7 = 3\ NaCl + CH \begin{smallmatrix} \diagup OC^{10}H^{7} \\ - OC^{10}H^{7} \\ \diagdown OC^{10}H^{7} \end{smallmatrix}$$

Il n'en a pas été ainsi. En chauffant à 150° en tube clos une solution alcoolique de naphtolate et de chloroforme, j'ai obtenu deux corps directement cristallisés l'un d'apparence cubique, l'autre en aiguilles. Ni l'un ni l'autre ne correspondent à l'orthoformiate cherché. Le corps d'apparence cubique analysé m'a conduit très exactement à la formule $C^{31}H^{20}O^2$ qui diffère de l'orthoformiate trinaphtylique $C^{31}H^{22}O^3$ par une molécule d'eau en moins.

J'ai été très étonné de reconnaître que cette substance $C^{31}H^{20}O^2$ paraissait identique à un des corps découverts par Rousseau en appliquant la réaction de Reimer et Tiemann au β naphtol.

En effet Rousseau décrit un binaphtylène-alcool $C^{22}H^{12}O$ dont le dérivé acétique contient la même teneur centésimale en carbone et hydrogène et possède le même point de fusion que le dérivé acétique du corps auquel j'assigne la formule : $C^{31}H^{20}O^2$.

J'ai repris la réaction de Reimer et Tiemann sur le naphtol β en suivant le mode opératoire de Rousseau.

Ce savant en faisant réagir un grand excès de chloroforme au réfrigérant ascendant sur le naphtolate de soude en solution aqueuse a obtenu l'aldéhyde oxynaphtoïque $C^{10}H^6 \begin{smallmatrix} \diagup COH \\ - OH \end{smallmatrix}$ et surtout (plus de 40% du naphtol employé) une masse considérable de produits insolubles dans les lessives alcalines formée :

1° D'un glycol $C^{22}H^{12}O^2$ dérivé du binaphtylène.
Ce corps de formule

$$\begin{array}{l} C^{10}H^6 - C - OH \\ \;| \qquad\quad \| \\ C^{10}H^6 - C - OH \end{array}$$

serait engendré par 2 molécules d'aldéhyde oxynaphtoïque

$$\begin{array}{l} OH - C^{10}H^6 - COH \\ OH - C^{10}H^6 - COH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} C^{10}H^6 - C - OH \\ \;| \qquad\quad \| \\ C^{10}H^6 - C - OH \end{array}$$

qui perdraient leurs 2 OH, les 2 atomes de carbone qui ont perdu l'OH se souderaient pour former un [illegible] binaphtyle et, enfin les 2 fonctions aldéhyde se transformeraient en 2 fonctions alcool tertiaire !

Cette formule étrange est évidemment à priori impossible. La réaction qui donne naissance à ce corps se passe à la température de 60° et il est impossible d'admettre que la fonction phénol si stable disparaisse à cette température. D'où vient l'hydrogène nécessaire à l'élimination des 2 OH ? D'après Rousseau une partie de l'aldéhyde oxynaphtoïque en solution alcaline absorbe de l'oxygène en se résinifiant et "cette oxydation profonde d'une partie des produits de la réaction s'accompagne d'une action réductrice inverse qui donne naissance à l'alcool". A l'appui, Rousseau signale une résine qu'il a isolée, cette résine très oxygénée contient plus de 47 % d'oxygène. Nous savons bien que les alcalis, surtout en solution alcoolique, peuvent oxyder une partie de l'aldéhyde en donnant l'acide et réduire une autre partie en donnant l'alcool ou la pinacone, mais l'action hydrogénante est trop faible pour éliminer deux OH et souder deux molécules directement par le carbone.

En traitant le glycol par la chaux sodée Rousseau a obtenu de l'α-α binaphtyle et c'est cette réaction pyrogénée violente qui lui fait admettre dans la molécule l'existence du binaphtyle.

2° A côté du Glycol Rousseau a trouvé une petite quantité de l'anhydride correspondant $C^{22}H^{12}O$

$$\begin{array}{l} C^{10}H^6 - C \\ \;| \qquad\quad \| > O \\ C^{10}H^6 - C \end{array}$$

Il obtient aussi ce dernier corps par plusieurs réactions faites sur le glycol, (chlorures de phosphore, hydracides .. etc)

3° Enfin un mono alcool $C^{22}H^{14}O$ correspondant au glycol

$$\begin{matrix} C^{10}H^{6}-CH \\ | \quad\quad \| \\ C^{10}H^{6}-COH \end{matrix}$$

C'est de ce corps que nous allons d'abord nous occuper.
D'après Rousseau ce corps se formerait en faible quantité dans la réaction de Reimer et Tiemann, la majeure partie des produits secondaires serait constituée par le binaphtylène-glycol.
En réalité, c'est exactement le contraire. C'est surtout le prétendu mono-alcool qui se forme. En effet en traitant par l'anhydride acétique les produits insolubles dans les alcali de l'action du chloroforme sur le β naphtol, on obtient surtout un corps fondant à 285° (point de fusion de l'acétate du mono alcool de Rousseau) et très peu d'un dérivé acétique fondant à 192° (point de fusion de l'acétate du glycol).
Préparation. Nous avons suivi exactement les proportions indiquées par Rousseau pour obtenir le glycol. Dans un grand ballon placé à 60° au Bain Marie, nous avons introduit 300 gr de β naphtol en solution dans 4 litre d'eau contenant 200 gr de soude caustique pure. Le ballon a été muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à robinet pour introduire goutte à goutte le chloroforme. Dès la première goutte de chloroforme, le liquide du ballon se colore en beau bleu. On a versé 200 gr de chloroforme par petites portions. Quand le contenu du ballon a pris une teinte jaune on a ajouté successivement 150 gr de soude caustique et 100 gr de chloroforme. Il y a réapparition de couleur bleue puis verte, puis jaune. On essore et on lave à l'eau chaude le produit insoluble formé. On obtient une poudre grise principalement formée, comme je l'ai déjà dit, du prétendu binaphtylène alcool.
Cristallisation. Ce corps est remarquable par son insolubilité dans les dissolvants ordinaires bouillants, alcool, benzine, chloroforme, sulfure de carbone. Rousseau l'obtenait par cristallisation dans le benzène sous forme d'une poudre très impure dont il n'indique pas de point de fusion. Le corps de Rousseau se décomposait à 260°. J'ai réussi à l'obtenir facilement très pur en le dissolvant à chaud dans le nitrobenzène,

par refroidissement il s'est formé de longues aiguilles incolores. On les a privées du dissolvant par dessication à 100° dans le vide. On a dissous dans l'acétone bouillant, par évaporation lente il s'est formé de magnifiques prismes incolores retenant de l'acétone de cristallisation. Par dessication à 100° l'acétone disparait, les cristaux deviennent opaques et tombent en poussière.
Ce corps parfaitement pur fond à 273° en un liquide brun.
Je vais démontrer que le corps considéré comme un binaphtylène-alcool $C^{22}H^{14}O$

$$\begin{matrix} C^{10}H^6 - CH \\ C^{10}H^6 - \overset{\|}{C} - OH \end{matrix}$$

n'est pas un dérivé du binaphtylène mais du trinaphtyl méthane, qu'il a pour formule $C^{31}H^{20}O^2$

$$OH - C^{10}H^6 - CH \begin{matrix} < C^{10}H^6 > \\ C^{10}H^6 \end{matrix} O$$

c'est le naphtylol-naphtyl-oxy-naphtyl méthane
Je l'établirai par: plusieurs analyses de ce corps et de ses dérivés
la cryoscopie du dérivé méthylé
L'analyse du dérivé acétylé, le dosage de l'acétyle
et enfin la synthèse de ce corps en partant de l'aldéhyde oxynaphtoïque et du β naphtol suivant

$$OH - C^{10}H^6 - CHO + 2\, C^{10}H^7 - OH = OH - C^{10}H^6 - CH \begin{matrix} < C^{10}H^6 > \\ C^{10}H^6 \end{matrix} O + 2\, H^2O$$

Analyses. Le corps de Rousseau mal purifié, se décomposant à 260° sans fondre, lui avait fourni à l'analyse de très mauvais résultats.

Il avait trouvé C 91.47 La théorie pour $\begin{matrix} C^{10}H^6 - CH \\ C^{10}H^6 - \overset{\|}{C}OH \end{matrix}$ exige C 89.79
H 5.19 la formule H 4.75

Le même corps parfaitement pur fondant à 273° m'a fourni les résultats suivants:

1re analyse	mat = 0,257	CO^2 = 0,8242	H^2O = 0,1135
2° "	mat = 0,4007	CO^2 = 1,284	H^2O = 0,1715
3° "	mat = 0,2884	CO^2 = 0,9244	H^2O = 0,122
4° "	mat. = 0,3317	CO^2 = 1,0605	H^2O = 0,1342

Trouvé	I	II	III	IV	Théorie pour $C^{31}H^{20}O^2$
C	87.51	87.39	87.41	87.19	87.73
H	4.90	4.75	4.70	4.49	4.71

La formule de ce corps est bien $OH-C^{10}H^6\,CH\langle{}^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}\rangle O$
il donne par l'anhydride acétique un éther correspondant à la formule $C^{33}H^{22}O^3$ $CH^3CO^2-C^{10}H^6-CH\langle{}^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}\rangle O$
ainsi que le prouvent mes analyses et celles de Rousseau et enfin le dosage de l'acétyle.

— Éther acétique — $CH^3-CO^2-C^{10}H^6-CH\langle{}^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}\rangle O$

Le naphtylol naphtyl oxy naphtyl méthane pur, soumis à une ébullition de 2 heures au réfrigérant ascendant avec 10 fois son poids d'anhydride acétique se dissout, puis un dépôt cristallin se forme constitué par l'éther acétique.

L'anhydride acétique est décomposé par l'eau, et le précipité formé, lavé et séché est dissous soit dans le benzène bouillant soit dans le chloroforme. On obtient ainsi un corps cristallin blanc fondant vers 285°.

Analyse matière 0,2276 CO^2 0,7022 H^2O 0.13

Trouvé	C	84.14	Théorie pour $C^{33}H^{22}O^3$	C	84.97
	H	5.19			4.72

Les analyses données par Rousseau sont encore plus approchées.

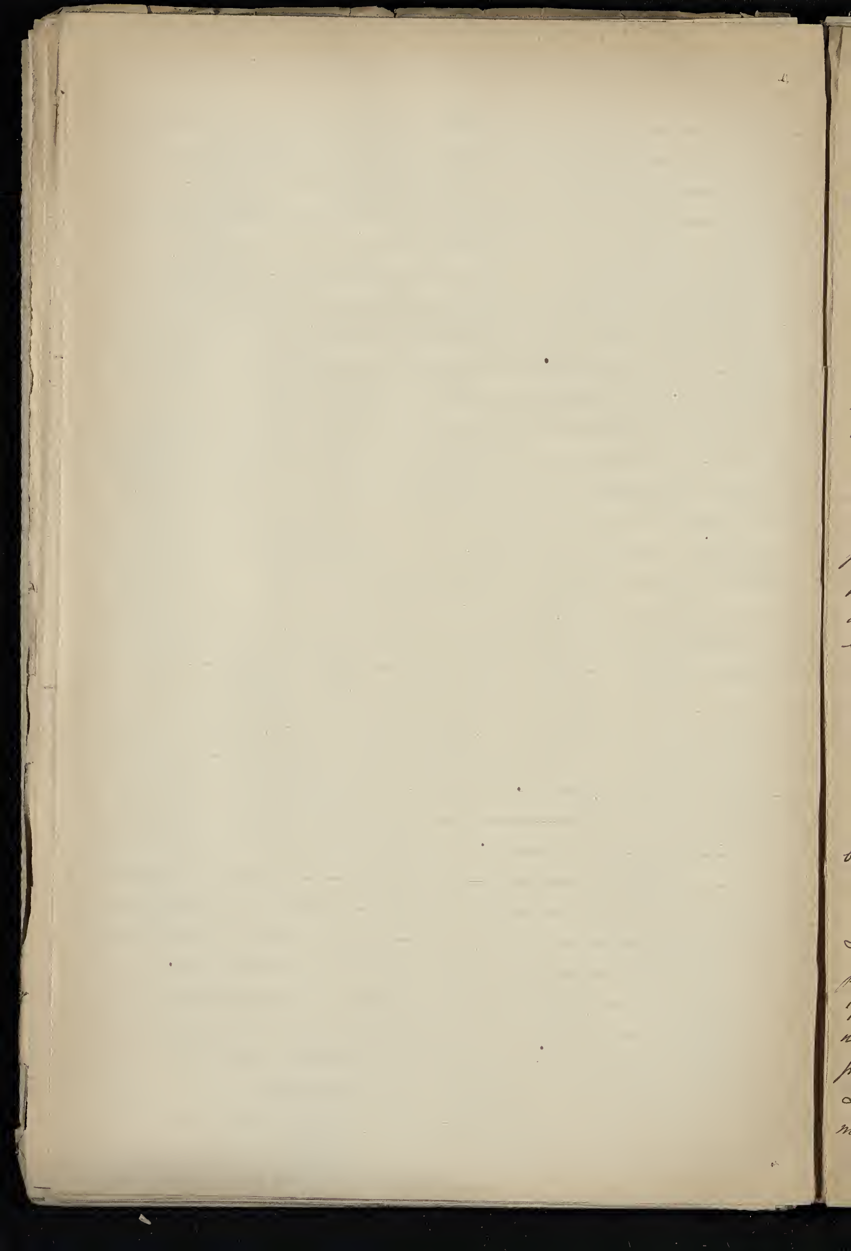
Trouvé	C	84.49	84.75	Théorie pour	84.97	Théorie pour	85.68
	H	5.08	4.72	$C^{33}H^{22}O^3$	4.72	$C^{24}H^{17}O^2$	4.75

Dosage de l'acétyle. On a chauffé à l'ébullition un poids déterminé d'éther acétique avec une solution alcoolique de potasse titrée au moyen d'une solution connue d'acide acétique. L'éther acétique insoluble dans la potasse alcoolique se dissout en quelques instants à l'ébullition en se saponifiant: en acide acétique et naphtylol naphtyl oxy naphtyl méthane. On titre à nouveau la solution potassique, la différence donne la quantité d'acide acétique contenue dans l'acétate.

Acétate 1gr,1715 a été saponifié par 50cc de solution alcoolique de potasse correspondant à 36cc,1 de solution titrée d'acide acétique à $\frac{67}{1000}$

Après saponification les 50cc de la solution alcaline ne correspondent plus qu'à 34cc de la même solution acétique à $\frac{67}{1000}$

D'où l'on tire. Acide acétique combiné % Trouvé 12.01 Théorie 12,87



Ce corps quoique possédant une fonction phénol est insoluble dans les alcalis en solution aqueuse mais se dissout très facilement dans les alcalis en solution alcoolique. Si l'on traite ce corps par l'alcool froid ou chaud, rien n'entre en solution, mais si au mélange on ajoute de la potasse ou de la soude la solution est immédiate, l'eau reprécipite le corps primitif inaltéré. C'est une propriété très curieuse qui n'a encore été signalé pour aucun phénol.

La solution alcoolique potassé de naphtylol naphtyl oxy naphtyl-méthane traitée par les iodures alcooliques conduit comme les phénols aux éthers oxydes correspondants.

Ether méthylique $CH^3-O-C^{10}H^6-CH<{C^{10}H^6 \atop C^{10}H^6}>O$

Par l'action de l'iodure de méthyle sur la solution alcoolique potassée de naphtylol naphtyl oxy naphtyl méthane on a isolé par lavage à l'alcool potassé, puis à l'eau, un corps qui cristallisé dans le benzène fond à 255° en tube etroit et qui constitue l'éther méthylique

Analyse	matière 0,266	CO^2 0,8507	H^2O	0,1188
Trouvé C	87.22	Theorie pour $C^{32}H^{22}O^2$		87.6
H	4.96			5.02

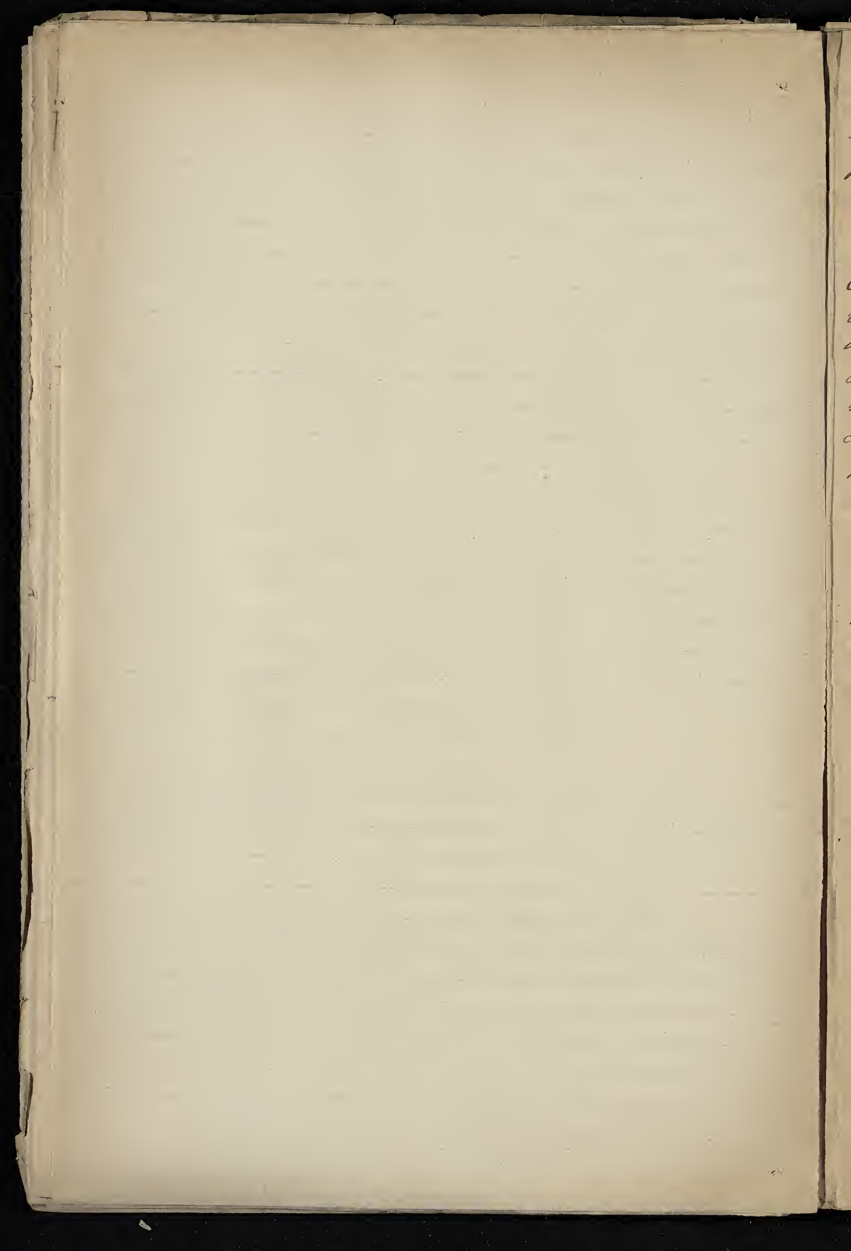
Ether Ethylique $C^2H^5-O-C^{10}H^6-CH<{C^{10}H^6 \atop C^{10}H^6}>O$

Préparé comme le corps précédent et cristallisé dans le benzène bouillant il fond à 304°.

Détermination du poids Moléculaire

Le naphtylol naphtyl oxy naphtyl méthane est remarquable par son peu de solubilité, l'acétone bouillant en dissout environ 1/100, une détermination ébullioscopique dans ce dissolvant ne m'a donné qu'un abaissement de $\frac{1}{10}$ de degré trop faible pour une mesure approchée.

Le nitrobenzène en dissout à chaud des quantités considérables mais la constante ébullioscopique de ce corps n'est pas connue, de plus je n'avais pas à ma disposition de thermomètre au $\frac{1}{50}$ de degré pour



la température d'ébullition de ce dissolvant. Si j'avais cru réussir par une ébullioscopie dans le nitrobenzène j'aurai certainement déterminé sa constante et me serai procuré le thermomètre mais j'ai craint que l'ébullition du nitrobenzène n'altère ma substance et ne donne des résultats mauvais.

A froid au voisinage du point de congélation le même dissolvant retient très peu de substance et l'abaissement est trop faible pour une détermination cryoscopique.

Le benzène, le bromure d'éthylène, le bromoforme n'ont pu servir pour la même raison.

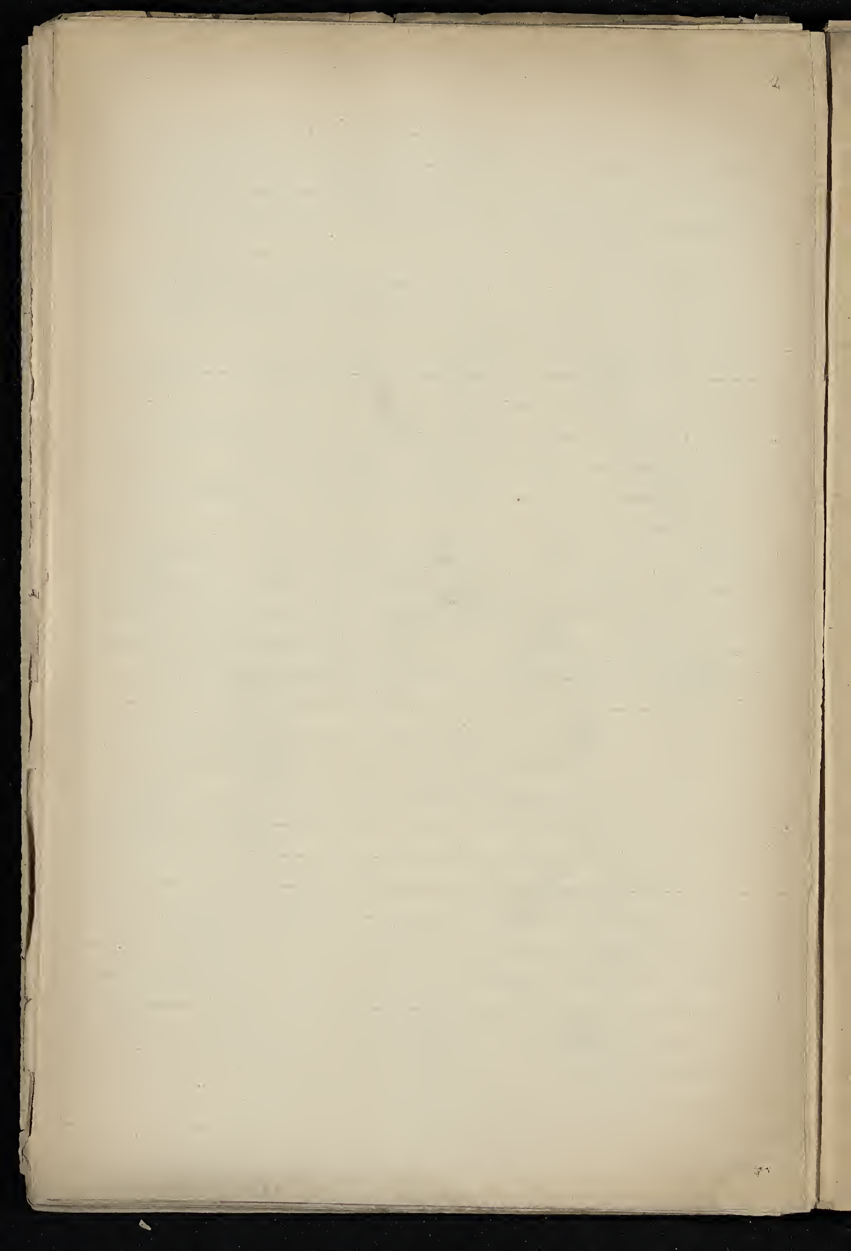
L'éther méthylique assez soluble à froid dans le benzène m'a permis de faire une détermination cryoscopique.

matière 0,16 . poids du dissolvant 36 grammes

abaissement 0°,2

Trouvé M = 408 Calculé pour $C^{32}H^{22}O^{2}$ M = 438.

Enfin la meilleure démonstration que le corps de Rousseau n'est autre chose que le naphtylol naphtyl oxy naphtyl méthane repose sur la synthèse que j'ai faite de ce corps en partant de l'aldéhyde oxynaphtoïque et du β naphtol



Sur le naphtylol-naphtyl-oxy-naphtyl-méthane

Sur le Naphtylol-naphtyl-oxy-naphtyl-méthane

Comptes Rendus. 25 Mars 1901

Synthèse.

Cette Synthèse a été réalisée en appliquant la méthode de Baeyer.
On a abandonné longtemps à froid une solution acétique de 1 molécule d'aldéhyde oxynaphtoïque et 2 molécules de β naphtol en présence d'une grande quantité d'acide sulfurique. Le mélange s'est coloré en rouge sang. Lorsque le tout a été pris en une masse cristalline, on a ajouté de l'eau, essoré le précipité rougeâtre formé, traité ce dernier par la soude. La matière a perdu sa couleur pour devenir jaunâtre. Après lavage et dessication, on a dissous dans le nitrobenzène chaud, on a obtenu de beaux prismes incolores, qui ont été séchés à 100° dans le vide.
On a repris par l'acétone bouillant et on a obtenu de belles aiguilles prismatiques fondant en tube étroit à 293°. Ce corps possède le même point de fusion, les mêmes solubilités, la même forme cristalline que le prétendu binaphtylène-alcool de Rousseau auquel il est identique comme on le verra par tout ce qui suit.
C'est le naphtylol-naphtyl-oxy-naphtylméthane formé par perte de 2 molécules d'eau entre 1 molécule d'aldéhyde et 2 molécules de naphtol β

$$OH-C^{10}H^{6}-CHO + 2\,C^{10}H^{7}-OH = OH-C^{10}H^{6}-CH\begin{matrix} C^{10}H^{6} \\ C^{10}H^{6} \end{matrix}\!>O + 2H^{2}O$$

La condensation des aldéhydes avec les phénols (sauf le β naphtol) donne des produits de condensation phénoliques

$$R-CH\begin{matrix} C^{n}H^{p-2}-OH \\ C^{n}H^{p-2}-OH \end{matrix}$$

Claisen a montré que le β naphtol donne un anhydride

$$R-CH\begin{matrix} C^{n}H^{p-2} \\ C^{n}H^{p-2} \end{matrix}\!>O$$

Il se forme d'abord un acétal $R-CH\begin{matrix} O-C^{n}H^{p-1} \\ O-C^{n}H^{p-1} \end{matrix}$
qui se transforme ensuite ..... en anhydride

Analyses	matière	0,23965	CO^2	0,9306	H^2O	0,1117
	matière	0,241.	CO^2	0,934	H^2O	0,1051
Trouvé	C	89.69	89.51	Théorie pour		89.93
	H	4.23	4.84	$C^{31}H^{20}O^{2}$		4.71

Ether acétique $CH^3 - CO^2 - C^{10}H^6 - CH < \frac{C^{10}H^6}{C^{10}H^6} > O$

Il fond à 285° comme l'ether acétique du prétendu binaphtylène-alcool.

Analyses

I matière	0,2434	CO^2	0,7434	H^2O	0,1251
II —	0,2072	CO^2	0,64	H^2O	0,11
III —	0,278	CO^2	0,861		

		I	II	III		
Trouvé	C	83.74	84.24	84.46	Théorie	84.97
	H	4.66	4.8			4.72

Dosage de l'acétyle. matière = 1,0877

50^{cc} de potasse alcoolique titrant avant saponificat. 46^{cc},2 d'acide acétique à $\frac{67}{1000}$.

Après saponification 50^{cc} de potasse ne titrant que 44^{cc},2

Acide acétique combiné = 2^{cc}

Trouvé % acide acétique 12.3 Théorie 12.87

Ether méthylique.

$CH^3 - O - C^{10}H^6 - CH < \frac{C^{10}H^6}{C^{10}H^6} > O$

Il a été obtenu par l'action de l'iodure de méthyle au réfrigérant ascendant sur une solution alcoolique potassée de naphtylol naphtyloxynaphtylméthane. Cristallisé dans le benzène il fond à 255°.

I matière	0,3777	CO^2		H^2O	0,176
II matière	0,1838	CO^2	0,5905		

		I	II		
Trouvé	C		87,61	Théorie	87.6
	H	5.20			5.02

Cryoscopie.

Le naphtylol naphtyloxynaphtylméthane trop peu soluble à froid dans les divers dissolvants n'a pu être cryoscopé. Nous nous sommes adressé à l'éther méthylique assez soluble à froid dans le benzène et surtout dans le nitrobenzène. Nous avons trouvé un nombre très approché.

matière 0,5961 poids du nitrobenzène 59gr,35
abaissement 0,17
Trouvé M = 431 Théorie M = 438

Propriétés. Ce corps qui est un naphtol possède la curieuse propriété d'être insoluble dans les alcalis en solution aqueuse mais de se dissoudre dans les alcalis en solution alcoolique.
Si dans un mortier on triture avec de l'alcool des cristaux de ce corps ils ne se dissolvent nullement mais si l'on ajoute de la potasse ou de la soude en solution alcoolique ils entrent immédiatement en solution, l'eau ajoutée en excès à la solution alcoolique précipite une poudre blanche qui est le naphtylol naphtyl oxy naphtyl méthane inaltéré.
C'est là un fait nouveau pour les phénols et qui n'a pas encore été signalé.
La seule explication que je puisse donner est que le poids moléculaire considérable (424) affaiblit la fonction phénolique sans toutefois la masquer complètement.
Pour prouver encore d'une autre façon que ce corps possède bien 1 OH naphtolique, Mr Haller m'a conseillé de faire la synthèse de l'éther méthylique

$$CH^3-O-C^{10}H^6-CH\begin{matrix}C^{10}H^6\\C^{10}H^6\end{matrix}>O$$

en partant de l'éther méthylique de l'aldéhyde oxynaphtoïque et du β naphtol pour comparer ce corps à l'éther méthylique que j'ai déjà obtenu par l'iodure de méthyle sur le phénol

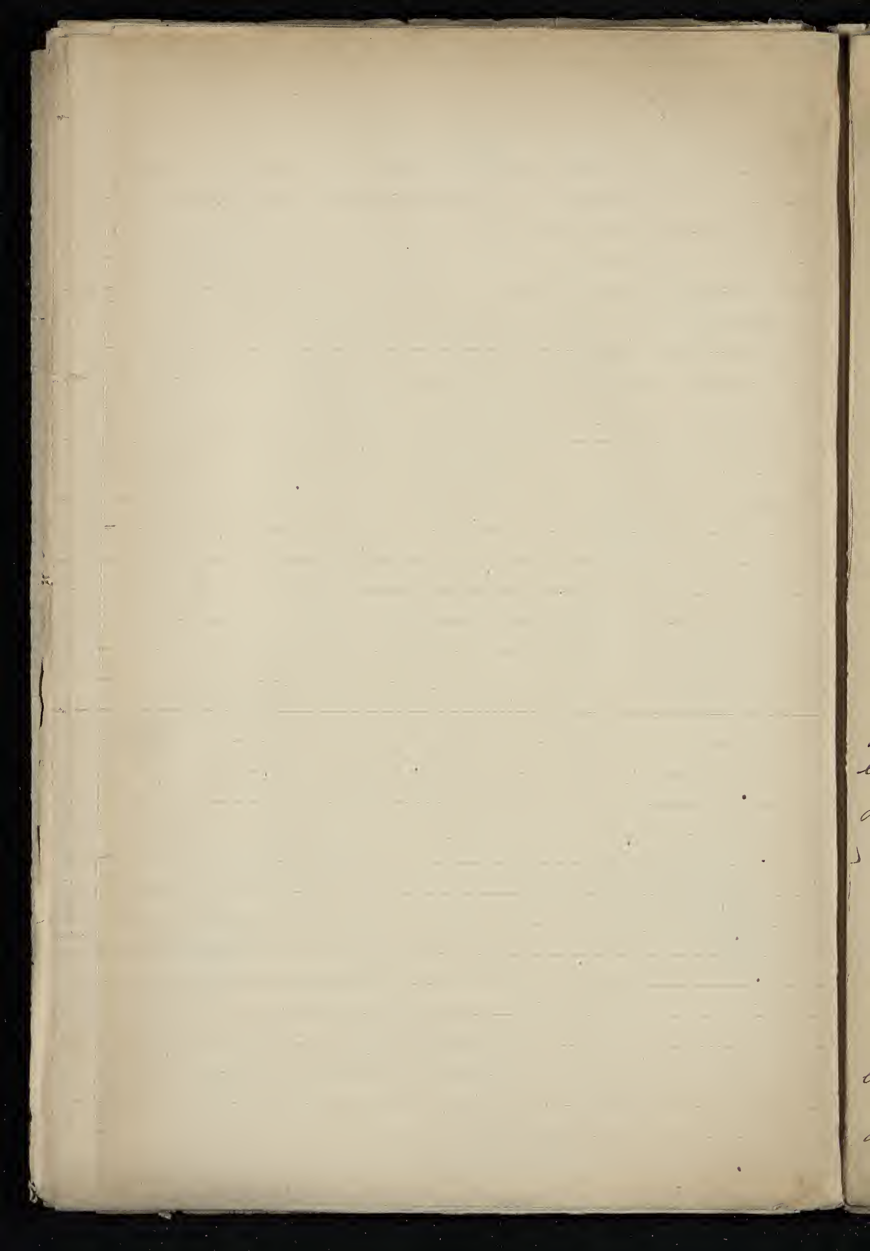
Synthèse du méthoxynaphtyl naphtyl oxynaphtylméthane

J'ai fait une solution acétique d'éther méthylique de l'aldéhyde oxynaphtoïque 1 mol. et 2 mol. de β naphtol j'ai ajouté un grand volume d'acide sulfurique. Au bout de quelques jours j'ai précipité par l'eau, traité le précipité par l'alcool, le résidu a été cristallisé dans le benzène bouillant il fond à 255° il est identique à l'éther méthylique que j'ai déjà décrit.

La synthèse de ce corps est faite d'après l'équation :

$$CH^3-O-C^{10}H^6-CHO + 2\,C^{10}H^7OH = CH^3-O-C^{10}H^6-CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C^{10}H^6}{\diagdown C^{10}H^6}\!\!>O + 2H^2O$$

Sur l'anhydride du prétendu Binaphtylène - Glycol.



Sur l'anhydride du prétendu Binaphtylène glycol
Comptes Rendus 13 Mai 1901

Nous avons déjà parlé d'un corps : le binaphtylène glycol trouvé par Rousseau parmi les produits secondaires de la réaction de Reimer et Tiemann appliquée au β naphtol. Sa formule serait

$$\begin{array}{l} C^{10}H^6 - C - OH \\ | \quad\quad\quad \| \\ C^{10}H^6 - C - OH \end{array}$$

Rappelons que d'après Rousseau il résulterait de 2 molécules d'aldéhyde oxynaphtoïque

$$\begin{array}{l} OH - C^{10}H^6 - C - OH \\ OH - C^{10}H^6 - C OH \end{array}$$

perdant leurs deux OH sous une influence réductrice, et transformant leurs deux fonctions aldéhyde en 2 fonction alcool tertiaire.

Nous nous proposons pour l'instant de démontrer que l'anhydride du binaphtylène glycol

$$\begin{array}{l} C^{10}H^6 - C \\ | \quad\quad\quad \| > O \\ C^{10}H^6 - C \end{array}$$

que Rousseau obtenait en très petite quantité dans l'action du chloroforme sur le β naphtol et très facilement en grande quantité par l'action des chlorures de phosphore, des hydracides etc. sur le glycol, ne possède nullement cette formule $C^{22}H^{12}O$ mais la formule $C^{21}H^{14}O$.

L'anhydride auquel Rousseau attribuait la formule $\begin{array}{l} C^{10}H^6 - C \\ C^{10}H^6 - C \end{array} \!\! > O$ n'est autre chose que l'anhydride du dinaphtol méthane : le dinaphtoxanthène depuis longtemps connu

$$CH^2 \begin{array}{l} \diagup C^{10}H^6 \diagdown \\ \diagdown C^{10}H^6 \diagup \end{array} O$$

Rousseau faisait réagir l'HBr fumant sur le binaphtylène glycol $\begin{array}{l} C^{10}H^6 - C - OH \\ C^{10}H^6 - C - OH \end{array}$ et il obtenait par refroidissement de la solution bromhydrique un corps cristallisé en aiguilles

rouges à reflets verts auquel il attribuait la formule

$$\begin{matrix} C^{10}H^6 - C\,Bz \\ C^{10}H^6 - \overset{\|}{C} - OH \end{matrix} \quad + HBz + 3H^2O$$

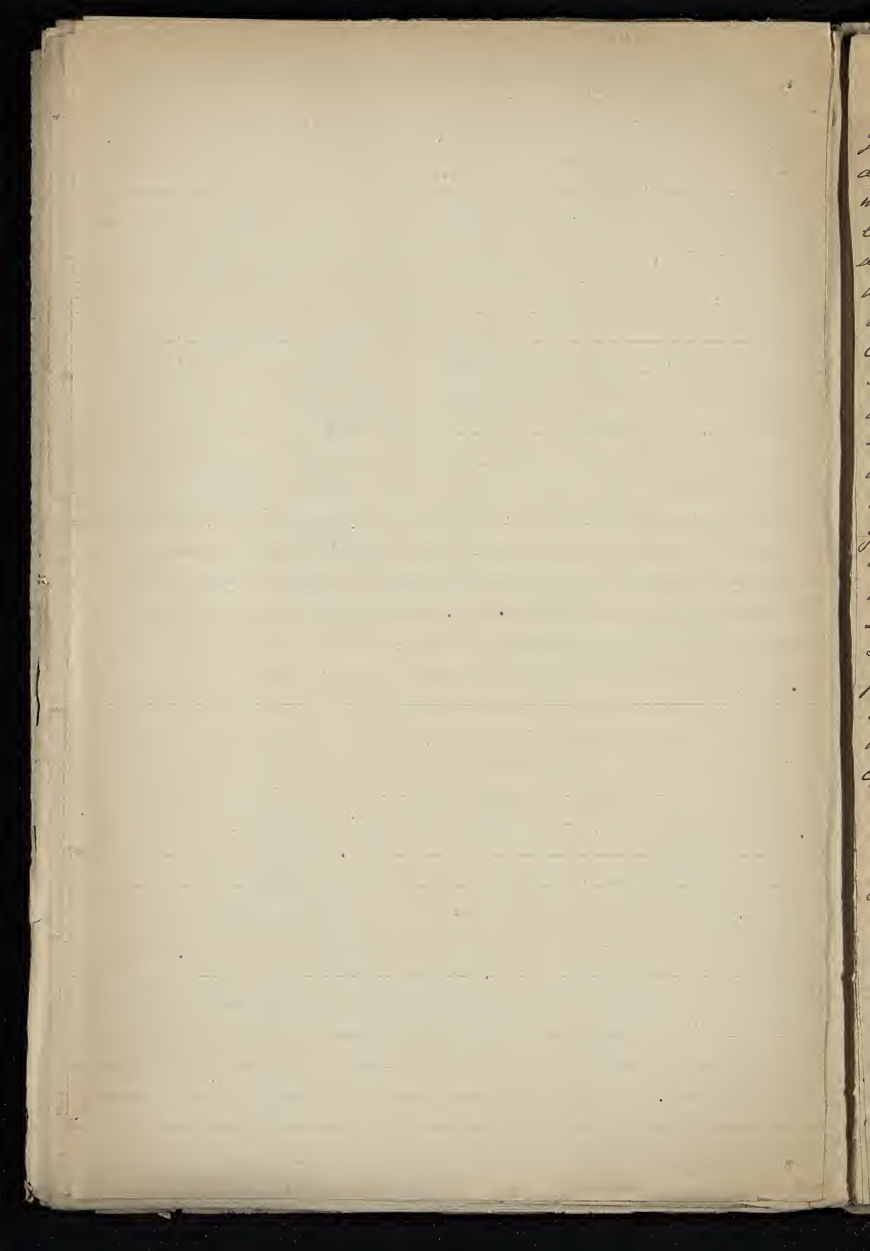
Rousseau n'a pas remarqué, comme nous, que l'action de HBz sur son corps séparait une matière huileuse qui entraînée par la vapeur d'eau, cristallise et n'est autre chose que le Bromo naphtol 1.2 $C^{10}H^6 {<}^{Bz\ 1}_{OH\ 2}$

La solution bromhydrique séparée de cette huile abandonne un corps cristallisé en aiguilles rouges à reflets verts retenant en effet de l'acide Bromhydrique et de l'eau de cristallisation. Nous l'avons analysé, mais après l'avoir purifié de la façon suivante: On l'a séché dans le vide, à froid d'abord puis à 100°. On l'a fait cristalliser dans l'acide acétique et on a obtenu de belles aiguilles rouges à reflets verts retenant de l'acide acétique de cristallisation. L'acide a été facilement enlevé par dessication à 100° dans le vide. L'analyse conduit alors très exactement à la formule suivante

$$Bz - CH {<}^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}{>} O$$

Ce corps fond de 218 à 220° au bloc Maquenne. Il était facile de m'assurer que le dérivé Bromé de Rousseau n'était autre chose que le Bromo-dinaphto Xanthène. J'ai préparé le dinaphtol méthane $CH^2 {<}^{C^{10}H^6 - OH}_{C^{10}H^6 - OH}$

par l'action de la solution d'aldéhyde formique sur le β naphtolate de Soude. C'est le procédé de Mr Manasse qui avec les phénols donne des phénols alcools et avec le β naphtol fait exception et conduit au Dinaphtolméthane. Pour anhydriser ce corps j'ai employé d'abord le procédé indiqué par l'auteur qui l'a le premier préparé: l'action de l'oxychlorure de phosphore dilué de toluène.



Je le prépare directement en dissolvant dans un grand volume d'acide acétique 2 mol. de β naphtol y ajoutant 1 molécule de trioxyméthylène et faisant passer un courant d'HCl. En quelques instants le dinaphtolméthane se forme et se précipite. Le ballon où se fait la réaction est muni d'un réfrigérant ascendant et d'un tube abducteur conduisant HCl. On porte à l'ébullition pour redissoudre le dinaphtolméthane et on continue à faire passer HCl. Après quelques heures on distille l'acide acétique, on traite par la soude et par l'eau le précipité, on le lave on le sèche et on le fait cristalliser dans le benzène bouillant, d'où il se sépare par refroidissement sous forme de magnifiques aiguilles incolores fondant à 201°

On a dissous à 100° 1 molécule de Dinaphtoxanthène dans un assez grand volume de bromoforme, le ballon a été muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à Brôme par laquelle on a introduit goutte à goutte 1 molécule de Brôme. Le liquide se colore en rouge, on le distille dans le vide au bain Marie. Le contenu du ballon, rouge vif, est traité par l'acide acétique bouillant par cristallisation on obtient de magnifiques aiguilles rouges à reflets verts fondant de 218-220 au bloc Maquenne identiques . . . . . . à l'éther bromhydrique du corps de Rousseau.

Ce corps s'est formé d'après l'équation

$$CH^2 < \begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix} > O + Br^2 = HBr + Br-CH < \begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix} > O$$

L'analyse du Brôme par la méthode de Carius a donné

Matière 0,395 AgBr 0,205

Br trouvé 22,08. Théorie 22,16

<u>action de l'acide Bromhydrique : sur le corps de Rousseau.</u>

D'après ces résultats formation de Bromonaphtol $Br-C^{10}H^6-OH$ et de $Br-CH < \begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix} > O$ sur le corps de Rousseau il est légitime de penser + que le binaphtylène-glycol de Rousseau possède la formule suivante $OH-C^{10}H^6-\underset{OH}{C} < \begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix} > O$

+ L'analyse de l'éther acétique par Rousseau. L'analyse du même corps par moi, le dosage de l'acétyle et la cryoscopie conduisent exactement à cette formule.

(1) le prétendu anhydride du glycol de Rousseau qui n'est autre que.

(2) et l'éther bromhydrique de Rousseau ou ______

et que par l'action de HBr on a

$$OH-C^{10}H^6-COH<^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}>O + 2HBr = OH-C^{10}H^6-Br + Br-CH<^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}>O + 2H^2O$$

Nous démontrerons bientôt que le prétendu binaphtyline-glycol possède la formule ci-dessus. Si nous ne l'avons encore fait, c'est qu'il nous manque la synthèse directe de ce corps ; nous nous sommes fait une obligation dans tout ce travail de ne publier nos résultats qu'après les avoir obtenus à nouveau par la synthèse et contrôlés par elle.

Action de l'alcool sur l'éther Bromhydrique du corps de Rousseau. Ce chimiste a remarqué que l'éther Bromhydrique traité par l'alcool bouillant se dissout en donnant une coloration rouge et se décompose en anhydride et HBr d'après

$$\begin{matrix} C^{10}H^6-CBr \\ C^{10}H^6-\overset{\|}{C}-OH \end{matrix} = HBr + \begin{matrix} C^{10}H^6-C \\ C^{10}H^6-\overset{\|}{C} \end{matrix}>O$$

Il a laissé passer inaperçu la transformation de l'alcool en aldéhyde éthylique.

La véritable réaction infiniment intéressante est la suivante : L'éther bromhydrique du corps de Rousseau, qui n'est autre que le Bromo dinaphto Xanthène : $Br-CH<^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}>O$ traité par l'alcool bouillant régénère (1) le dinaphto Xanthène : $CH^2<^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}>O$, il y a formation d'acide Bromhydrique et transformation de l'alcool en aldéhyde éthylique

$$Br-CH<^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}>O + C^2H^6O = HBr + C^2H^4O + CH^2<^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}>O$$

Caractérisation de l'aldéhyde. Dans un ballon muni d'un réfrigérant on maintient à l'ébullition de l'alcool (2). — Bromo dinaphto Xanthène, l'extrémité du réfrigérant est muni d'un tube recourbé qui amène les vapeurs non condensées dans un petit matras refroidi par un mélange de glace et de sel, l'eau du réfrigérant est à une température voisine de 20°. On a recueilli ainsi une notable proportion

d'aldéhyde qu'on a reconnu à son odeur, à sa volatilité et à son action sur le réactif de Schiff.

Caractérisation du Dinaphto Xanthène.

J'avais remarqué que l'anhydride de Rousseau forme avec l'acide picrique une combinaison rouge fondant vers 272° en tube étroit. J'ai préparé également un picrate inconnu de dinaphto xanthène fondant à 272°. Ce corps analysé (l'azote seulement) correspond à la formule

$$CH^2 \begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix} > O + 2\, C^6H^2 \begin{matrix} OH \\ (AzO^2)^3 \end{matrix}$$

Le Dinaphto Xanthène cristallisé dans le benzène bouillant se présente en petites aiguilles groupées fondant à 201°

L'anhydride de Rousseau traité de même donne de petites aiguilles groupées fondant à 201°.

Signalons la coloration rouge sang produite par l'acide sulfurique sur le corps de Rousseau et sur le dinaphtoxanthène.

Enfin l'analyse de l'anhydride de Rousseau m'a donné les nombres suivants.

matière	0,3901	CO^2 1,2764	H^2O 0,1839
matière	0,1854	CO^2 0,6131	H^2O 0,086

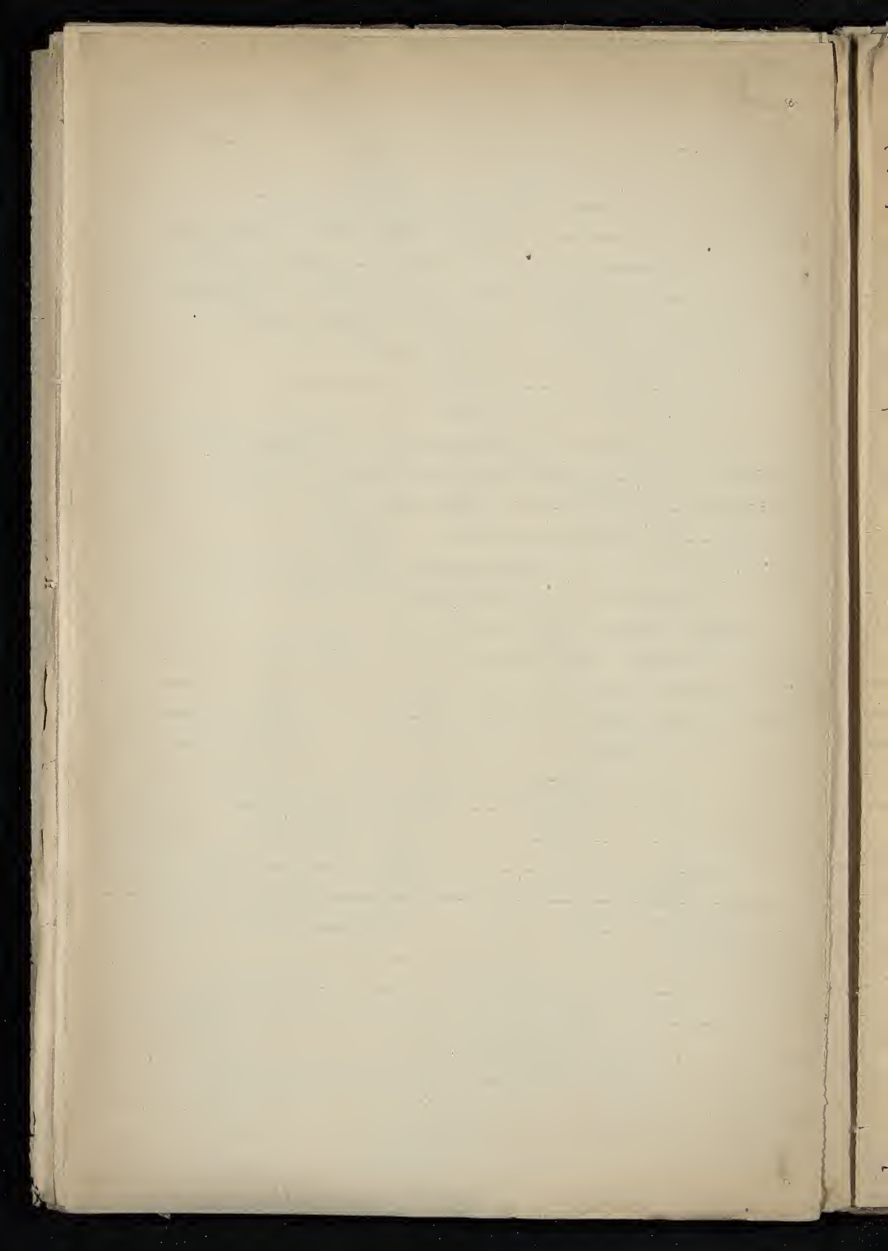
Trouvé	C	89.25	89.28	Théorie pour	89.36
	H	5.23	5.10	$C^{21}H^{14}O$	4.9

Rousseau a trouvé les nombres suivants trop forts en carbone pour le dinaphtoxanthène et beaucoup trop faibles pour sa formule $C^{22}H^{12}O$

C	89.81	89.66	Théorie pour $C^{22}H^{12}O$	90.41
H	4.68	4.87		4.11

De ces expériences il résulte que l'anhydride de Rousseau $\begin{matrix} C^{10}H^6 - C \\ C^{10}H^6 - C \end{matrix} > O$ ne possède point cette formule et n'est autre chose que le Dinaphto Xanthène

$$CH^2 \begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix} > O$$



que le Binaphtylène glycol ne possède point la formule qui lui est attribuée et qu'enfin le dérivé bromé du Dinaphto-Xanthène traité par l'alcool régénère le dinaphtoXanthène. Cette très intéressante propriété est de tous points comparable à celle des sels de diazoïque qui traités par l'alcool transforment ce dernier en aldéhyde tandis qu'il y a formation du carbure.

Je me propose de vérifier si les différents dérivés du Xanthène et en particulier le Xanthène lui-même $CH^2 \langle {C^6H^4 \atop C^6H^4} \rangle O$ possèdent aussi cette propriété qui serait la caractéristique de ce noyau.

Mes essais porteront aussi sur les dérivés monobromés de l'hydroacridine et de ses homologues

$$Br-CH \langle {C^6H^4 \atop C^6H^4} \rangle AzH$$

qui en somme ne sont autre chose que du Xanthène ou ses homologues où l'oxygène est remplacé par le groupe imidogène AzH.

Sur le Dinaphto Xanthène

Sur le Dinaphto-Xanthène.

J'ai précédemment découvert à son dérivé bromé $Br-CH<^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}>O$ la curieuse propriété de régénérer le dinaphtoxanthène $CH^2<^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}>O$ lorsqu'on le traite par l'alcool bouillant.

Ce dérivé bromé possède la propriété de se combiner au chlorure de platine, aux chlorures et aux bromure de mercure.

Traité par l'ammoniac en solution alcoolique j'ai obtenu non pas l'amine primaire comme je le pensais

$$(1)\quad AzH^2-CH<^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}>O$$

mais l'amine secondaire

$$(2)\quad AzH<^{CH<^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}>O}_{CH<^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}>O}$$

ainsi qu'il résulte du dosage du carbone et de l'azote.

matière 0,367 Vol. d'azote = 9.cc P = 759 t = 19°
a = 1,[?]17605
Trouvé Az = 2.24 Théorie pour (1) Az = 4.71
Théorie pour (2) Az = 2,42

Dosage du Carbone

Matière 0,2513		CO^2 0,801	H^2O 0,108
Trouvé C	86.93	Théorie pour (2)	87.34
H	4.77		4.67
		Théorie pour (1) C	84.84
		H	5.05

Cette Amine secondaire s'est formée d'après la réaction d'Hoffmann

$$2\,Br-CH\begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix}\!\!>O + 3\,AzH^3 = 2AzH^4Br + AzH\begin{matrix} CH<\begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix}>O \\ CH<\begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix}>O \end{matrix}$$

Cette amine a été cristallisé dans le benzène bouillant qui en dissout très peu, elle fond au bloc Maquenne vers 230°.
Les hydracides possèdent la très curieuse propriété de décomposer cette amine en donnant le sel d'ammoniaque et de régénérer le dérivé chloré ou bromé qui a servi à la préparer.
La réaction est la suivante :

$$AzH\begin{matrix} CH<\begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix}>O \\ CH<\begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix}>O \end{matrix} + 3HBr = AzH^4Br + 2\,Br-CH\begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix}\!\!>O$$

Quant on ajoute l'amine a une solution concentrée d'HBr on voit la matière se colorer en rouge ; on chauffe au Bain Marie jusqu'à dissolution, on filtre sur du coton de verre, la liqueur filtrée se remplit d'aiguilles rouges à reflets verts, ces cristaux essorés séchés et recristallisés dans l'acide acétique fondent au bloc Maquenne de 218-220, ils sont identique à $Br-CH\begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix}\!\!>O$
Si on fait un dosage d'azote dans ces cristaux on trouve 0,04 pour 100.
L'eau mère additionnée d'eau, filtrée, ~~soum~~ mis a bouillir avec un excès d'alcali dégage de l'AzH^3 reconnaissable à l'odorat et à son action sur le papier rouge de tournesol.
L'acide chlorhydrique fumant donne avec l'amine les mêmes résultats

$$AzH\begin{matrix} CH<\begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix}>O \\ CH<\begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix}>O \end{matrix} + 3\,HCl = AzH^4Cl + 2\,Cl-CH\begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix}\!\!>O$$

Le chlorure $Cl-CH\begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix}\!\!>O$ mis a bouillir avec de l'eau se décompose en HCl et probablement donne l'alcool inconnu correspondant $OH-CH\begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix}\!\!>O$
Mais nous n'avons pas encore pu faire l'analyse de ce corps.

Nous nous proposons de faire réagir $Br-CH\langle^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}\rangle O$
sur quelques alcools pour voir s'ils se transforment facilement
en aldéhyde
sur quelques amines grasses et aromatiques
sur le cyanure de mercure ou de potassium pour obtenir si
possible le nitrile $CAz-CH\langle^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}\rangle O$ et l'acide correspondant.
Sur les phenols sodés.
Le Bromo dinaphtoxanthène traité par le β naphtolate de sodium
a donné un corps qui paraît être le
naphtol naphtyl oxy naphtyl méthane
Les expériences sont en cours.

Sur l'amine dérivée du Binaphtylène glycol

Sur l'Amine dérivée du Binaphtylène-Glycol.

Rousseau attribue à ce corps la formule suivante

$$\begin{matrix} C^{10}H^6 - C - AzH^2 \\ C^{10}H^6 - \overset{\|}{C} - OH \end{matrix}$$

Cette amine se formerait en ajoutant l'éther bromhydrique du glycol

$$\begin{matrix} C^{10}H^6 - C - Br \\ C^{10}H^6 - \overset{\|}{C} - OH \end{matrix}$$

à une solution alcoolique d'AzH^3.

J'ai démontré que ce que Rousseau considère comme l'éther bromhydrique du glycol est identique au bromo-dinaphto xanthène

$$Br - CH \begin{matrix} < C^{10}H^6 \\ < C^{10}H^6 \end{matrix} > O$$

Par conséquent l'amine obtenue par Rousseau ne peut qu'être identique à celle que j'ai obtenue par l'action du bromo-dinaphto xanthène sur AzH^3.

Et le corps considéré par Rousseau comme ayant la formule

$$\begin{matrix} C^{10}H^6 - C - AzH^2 \\ C^{10}H^6 - \overset{\|}{C} - OH \end{matrix}$$

possède en réalité la formule suivante

$$AzH \begin{matrix} \diagup CH < \begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix} > O \\ \diagdown CH < \begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix} > O \end{matrix}$$

Rousseau indique que l'amine se décompose sans fondre au dessus de 200°. L'amine que j'ai convenablement purifiée fond à 230° en se décomposant.

L'analyse lui a fourni les résultats suivants

C	86.18	La théorie pour $\begin{matrix} C^{10}H^6 - C - AzH^2 \\ C^{10}H^6 - \overset{\|}{C} - OH \end{matrix}$ exige	C	85.43
H	4.65		H	4.85
Az	3.88		Az	4.53

J'ai trouvé

C	86.93	La théorie pour $AzH = \left[CH < \begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix} > O \right]^2$ exige	C	87.34
H	4.77		H	4.67
Az	2.24		Az	2.42

Pensant obtenir l'ether bromhydrique de l'amine Rousseau a fait bouillir cette dernière avec de l'acide bromhydrique fumant.

Au produit de cette action Rousseau assigne la formule d'un bromhydrate d'amine

$$\begin{matrix} C^{10}H^6-COH \\ C^{10}H^6-\overset{\|}{C}\,AzH^2.HBr \end{matrix} + HBr$$

et il se contente de doser seulement le Brôme, Quant au carbone et surtout à l'azote il le néglige entièrement. Cette négligence lui fait commettre une erreur grossière, s'il avait dosé l'azote dans ce corps il aurait trouvé 0. En effet j'ai montré que l'amine sous l'influence de l'acide chlorhydrique ou bromhydrique se décompose en AzH^4Cl ou AzH^4Br et régénère le dérivé chloré ou bromé du dinaphtoxanthène

$$AzH\begin{matrix} \diagup CH < \begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix} > O \\ \diagdown CH < \begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix} > O \end{matrix} + 3HBr = AzH^4Br + 2\,Br-CH < \begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix} > O$$

Le corps que Rousseau a analysé est $Br-CH < \begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix} > O + HBr$ un peu dissocié Il contient % Br 36,1

Il a trouvé Br 34.4

La même observation s'applique à l'action d'HCl sur l'amine Au lieu de $\begin{matrix} C^{10}H^6-COH \\ C^{10}H^6-\overset{\|}{C}-AzH^2.HCl \end{matrix}$

Rousseau a obtenu $Cl-CH < \begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix} > O + HCl$ ....

qu'il a analysé plus ou moins dissocié

Le produit de l'action d'HCl sur l'amine, dissout dans HCl et additionné de chlorure de platine a donné à Rousseau un précipité cristallin d'un chloroplatinate qu'il croît être le chloroplatinate de l'amine

Voici la réalité ; le chlorure de dinaphtoxanthène formé par l'action de l'acide chlorhydrique donne comme je l'ai déjà indiqué une combinaison $2\,Cl\cdot CH < \begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix} > O + PtCl^4$ que Rousseau a confondue avec le chloroplatinate de l'amine

En effet si on dose l'azote dans ce chloroplatinate on n'en trouve pas.
Le dosage du platine a donné à Rousseau
Trouvé Pt 19.61 19,42 Théorie pour le chloroplatinate de l'amine 19,22

Théorie pour $2Cl-CH\langle{C^{10}H^6 \atop C^{10}H^6}\rangle O + PtCl^4$

Pt 20,02

Enfin en faisant bouillir avec de l'alcool le soi disant chlorhydrate ou bromhydrate de l'amine

$$\begin{array}{l} C^{10}H^6-C-OH \\ C^{10}H^6-\overset{\|}{C}-AzH^2\cdot HCl \end{array}$$

Rousseau indique que l'anhydride de son glycol

$$\begin{array}{l} C^{10}H^6-C \\ C^{10}H^6-\overset{\|}{C} \end{array}\rangle O$$

est regénéré

mais chose étonnante il ne trouve pas trace de chlorure d'ammonium qui aurait dû se former d'après

$$\begin{array}{l} C^{10}H^6-C-OH \\ C^{10}H^6-\overset{\|}{C}-AzH^2\cdot HCl \end{array} = AzH^4Cl + \begin{array}{l} C^{10}H^6-C \\ C^{10}H^6-\overset{\|}{C} \end{array}\rangle O$$

Au contraire l'alcool qui a servi à l'ébullition possède une très forte réaction acide ; comme il ne s'est pas non plus dégagé d'azote, pour expliquer la disparition de ce corps sans avoir laissé de traces ; Rousseau admet l'hypothèse, (il est vrai sous les réserves les plus expresses), qu'il a dû se former "quelque composé azoté mal défini, peut être un produit de la série du cyanogène"
La véritable réaction est très simple. Le soi disant chlorhydrate ou bromhydrate d'amine ne contient pas trace d'azote et n'est autre que $Cl-CH\langle{C^{10}H^6 \atop C^{10}H^6}\rangle O$ ou $Br-CH\langle{C^{10}H^6 \atop C^{10}H^6}\rangle O$
Sous l'influence de l'alcool bouillant il se forme de l'acide chlorhydrique ou bromhydrique (explication de la réaction acide constatée par Rousseau), il se forme du dinaphtoxanthène (anhydride du soi-disant

binaphtylène-glycol) enfin l'alcool se transforme en aldéhyde ce qui encore a passé inaperçu à Rousseau.

$$Cl-CH\begin{matrix}\diagup C^{10}H^{6} \\ \diagdown C^{10}H^{6}\end{matrix}\rangle O + C^{2}H^{6}O = C^{2}H^{4}O + HCl + CH^{2}\begin{matrix}\diagup C^{10}H^{6} \\ \diagdown C^{10}H^{6}\end{matrix}\rangle O$$

